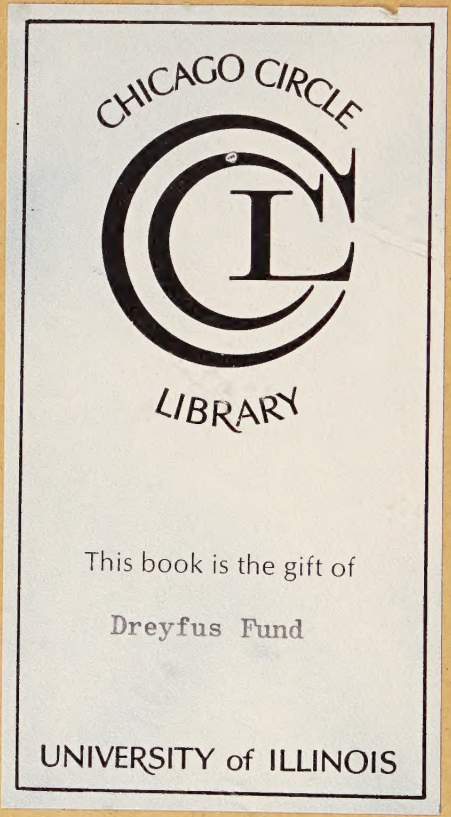
UNIVERSITY OF ILLINOIS
AT CHICAGO
801 S. MORGAN
CHICAGO, IL 60607



ANNALES
DE CHIMIE

QD
1
A716
ser. 13
v. 1
1956
PER

Digitized by the Internet Archive
in 2025

https://archive.org/details/annales-de-chimie-science-des-materiaux_1956_1

TREIZIÈME SÉRIE
des ***ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE***

ANNALES
DE CHIMIE

PAR MM.

M. DELÉPINE et P. LEBEAU

TOME 1

— 1956 —

MASSON ET C^ie^, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN, PARIS, VI^e^

Publiées avec le concours du Centre National de la Recherche Scientifique

ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS DE L'ALCOOL POLYVINYLIQUE (*)

Par Michel LAGACHE

INTRODUCTION

L'alcool polyvinylique peut être rapproché de la cellulose à un triple titre : c'est un polyalcool, macromoléculaire, ne comportant pas d'autres fonctions réactives.

Les propriétés chimiques de la cellulose sont maintenant bien connues si elles ne sont pas toutes expliquées. Les nécessités industrielles ont permis le développement de la chimie de la cellulose puisque les dérivés cellulosiques ne peuvent être obtenus que par des réactions de substitution ou d'addition.

Par contre l'alcool polyvinylique qui n'est devenu un produit industriel que depuis une décade a fait l'objet d'un nombre d'études assez restreint. Sa chimie présente moins d'intérêt industriel puisque la plupart de ses dérivés peuvent être préparés par polymérisation directe du monomère correspondant. Mais sur le plan scientifique il est regrettable que les analogies de l'alcool polyvinylique et de la cellulose ne soient pas mieux connues (voir tableau I).

En effet les nombreuses théories expliquant le comportement de la cellulose vis-à-vis de divers agents chimiques ont dû jusqu'ici s'appuyer sur les propriétés de polyalcools de faible poids moléculaire comme les sucres. Or il est permis de se demander dans quelle mesure des résultats relatifs au glucose, produit cristallin comportant cinq fonctions alcooliques, peuvent être étendus à la cellulose, macromolécule fibreuse dont le motif celloglucane est porteur de trois oxhydriles? Autrement dit, les considérations habituelles de la chimie organique, en particulier les distinctions alcool primaire et alcool secondaire suffisent-elles à expliquer le comportement de la

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur et soutenue le 14 mars 1952.

Ann. de Chim., 13e série, t. 1 (Janvier-Février 1956).
ublication périodique bimestrielle.

macromolécule cellulosique ? L'influence de l'organisation structurale est-elle négligeable ?

Il semble que l'alcool polyvinylique constitue le modèle idéal pour vérifier la généralité des théories relatives au comportement de la cellulose. Sa formule simple, sa solubilité dans l'eau, sa résistance aux acides et aux oxydants facilitent l'étude de ses dérivés.

Cet article décrit quelques réactions de l'alcool polyvinylique déjà connues pour la cellulose permettant une intéressante comparaison. Dans les deux premiers chapitres nous étudions la préparation et les réactions de l'ester paratoluènesulfonique de l'alcool polyvinylique. Cet ester conduit à de nombreux dérivés de substitution dont le mécanisme de formation a été très discuté dans le cas des composés cellulosiques.

TABLEAU I

Quelques analogies de la cellulose et l'alcool polyvinylique.

Caractères généraux	— existence de fonctions alcool, — structure macromoléculaire. — grande cristallinité (diagramme de rayons X à raies fines) ;
Composés et dérivés	— esters de propriétés analogues (par exemple vis-à-vis des solvants) : acétate, formiate propionate. — formation d'un nitrate par action de l'acide nitrique concentré ou du mélange sulfonitrique, — formation d'un xanthogénate par action du sulfure de carbone, — existence de composés d'addition avec l'eau, — formation d'une coloration bleue avec l'iode en solution aqueuse (réaction des hydrocelluloses).

Dans les chapitres suivants nous décrivons la préparation d'un alcool polyvinylique porteur de fonctions alcool primaire : « l'hydroxy-éthyloxypolyvinyle » obtenu par action de l'oxyde d'éthylène sur l'alcool polyvinylique. Quelques dérivés de ce nouveau polyalcool en principe plus semblable à la cellulose sont préparés, en particulier l'acétate, le paratoluènesulfonate et le phtalate acide. Les propriétés des dérivés correspondants de la cellulose et de l'alcool polyvinylique sont comparées et des conclusions sur les rôles respectifs des fonctions chimiques et de l'organisation structurale sont dégagées.

PLAN DE L'ÉTUDE

I. — Etude de la préparation du paratoluènesulfonate de polyvinyle.
II. — Dérivés de substitution du paratoluènesulfonate de polyvinyle.
III. — Préparation de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle.
IV. — Etude des dérivés de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle.
V. — Action de l'acide monochloracétique sur l'alcool polyvinylique et l'hydroxyéthyloxypolyvinyle.
VI. — Phtalates d'alcool polyvinylique et d'hydroxyéthyloxypolyvinyle.
Conclusion générale.
Bibliographie.

I. — Etude de la préparation du paratoluènesulfonate de polyvinyle.

Introduction et étude bibliographique. — La préparation et l'étude de l'ester paratoluènesulfonique de l'alcool polyvinylique présentent un certain intérêt théorique. En effet les esters paratoluènesulfoniques sont des intermédiaires fort utilisés en chimie organique grâce à leur réactivité qui les a fait qualifier de « pseudo-halogénures ».

Dans le cas particulier de la cellulose, les esters paratoluènesulfoniques conduisent à toute une série de dérivés par deux types de réaction de substitution :

$$|-OTs + XNa \rightarrow |-X + TsONa$$

$$|-OTs + 2RNHR' \rightarrow |-NRR' + TsONH_2RR'.$$

Dans ces équations, Ts symbolise le groupe paratoluènesulfonique $-SO_2-C_6H_4-CH_3$; X — représente un halogène, un groupe SNa — ou SCN —, RNHR' est l'ammoniac ou une amine primaire ou secondaire.

Les esters paratoluènesulfoniques de la cellulose et des polyhexoses (glucose, amidon, ...) ont tous été préparés par action du chlorure d'acide paratoluènesulfonique : le paratoluène sulfochlorure. La réaction s'écrit :

$$|-OH + ClTs \rightarrow |-OTs + ClH.$$

Les conditions expérimentales varient suivant les auteurs et il est possible de les classer comme suit :

1° Action du paratoluènesulfochlorure en présence d'un solvant inerte (2) (3) (4) (5) (6) (7) (8). Le produit obtenu n'a qu'un faible taux d'estérification et est fortement dégradé par l'acide chlorhydrique libéré en cours de réaction.

2° Action du paratoluènesulfochlorure en présence de pyridine (9) (10) (11) (12) (13) (14) (15) (16). Cette méthode permet d'obtenir des degrés de substitution plus élevés, dépassant le monoester dans le cas de la cellulose, et atteignant le triester dans le cas de l'amidon. Le produit obtenu n'est pas dégradé, mais K. Hess (14) a montré qu'à chaud il se produisait une fixation de chlore et même à la longue une fixation d'azote, Le rôle de la pyridine est très discuté, certains n'y voient qu'un simple absorbeur de l'acide chlorhydrique libéré par la réaction, d'autres, et c'est la théorie la plus courante, lui prêtent de plus un rôle catalytique assez mal expliqué (12).

Les esters paratoluènesulfoniques de l'alcool polyvinylique n'avaient jamais été étudiés lorsque nous avons commencé nos travaux (octobre 1948). Depuis, un premier article de E. F. Izard et P. W. Morgan (Du Pont de Nemours) (17) paru en mars 1949 et surtout l'étude plus récente (avril 1950) de D. D. Reynolds et W. O. Kenyon (Kodak) (18) ont apporté une contribution importante à l'étude de ces dérivés.

Nous avons cependant poursuivi l'étude du paratoluènesulfonate de polyvinyle, car ses propriétés chimiques permettent un intéressant parallèle entre la cellulose et l'alcool polyvinylique. Les théories sur les rôles des hydroxyles primaires et secondaires dans la cellulose se vérifient-elles dans le cas de l'alcool polyvinylique porteur seulement de fonctions alcool secondaire? Tel est l'aspect sous lequel nous avons étudié la préparation du paratoluènesulfonate de polyvinyle et des dérivés de cet ester.

Technique expérimentale. — En présence de pyridine, le paratoluènesulfochlorure réagit sur l'alcool polyvinylique (1) même à la température ambiante. La réaction est alors très lente, mais les réactions parasites sont en partie évitées. C'est pourquoi nous décrivons ci-dessous deux préparations types, l'une à 56°, l'autre à la température ambiante.

— *Préparation à 56° (enveloppe thermostatique à vapeur d'acétone).* — Une molécule gramme d'alcool polyvinylique, soit 44 g, est prétraitée par environ 100 cm³ de pyridine anhydre à 56° pendant 1 heure. Une solution de 375 g (soit deux fois la quantité théori-

(1) L'alcool polyvinylique utilisé dans tous ces travaux est le Rhodoviol HS 10 de Rhône-Poulenc. L'analyse montre qu'il renferme 28 mg d'acétate de sodium libre par gramme et comporte encore environ 1, 2 groupements acétyle pour 100 fonctions alcool. Par ailleurs une évaluation viscosimétrique du poids moléculaire nous conduit, en utilisant les formules approchées de Sakurada et ses collaborateurs (1) à la valeur M = 60 000. Il s'agit donc d'un alcool de poids moléculaire relativement élevé, ce qui explique son insolubilité dans l'eau froide.

que) de paratoluènesulfochlorure dans 500 cm^3 de pyridine anhydre est alors ajoutée. Le mélange est agité à 56° durant 2 heures. La réaction est arrêtée par précipitation dans l'eau, ce qui a pour effet de détruire l'excès de paratoluènesulfochlorure. Cette destruction est assurée avec plus de sécurité en précipitant d'abord dans une quantité modérée d'eau renfermant 20 p. 100 de pyridine, puis en ajoutant après quelques minutes de grandes quantités d'eau. L'ester déchiqueté est abandonné au contact d'eau pure jusqu'à disparition de l'odeur de pyridine, séché au filtre-presse, puis sous vide phosphorique. Le degré d'estérification en groupes tosyle est d'environ 30-35 p. 100 mais cet ester est souillé par une substitution de chlore d'environ 15 p. 100.

— *Préparation à basse température.* — La réaction est effectuée de la même façon à la température ambiante, mais l'alcool polyvinylique est prétraité plus énergiquement par la pyridine à 100°. Au bout d'une dizaine de jours de réaction, l'ester paratoluènesulfonique est séparé et purifié suivant la même technique. La substitution en tosyle est plus élevée (40 à 45 p. 100) pour une même substitution en chlore (15 p. 100).

Etude de cette réaction. — L'existence d'une substitution en chlore et même en azote pour de longs temps de réaction, le brunissement parallèle du polymère obtenu, tous ces faits dénotent la complexité de l'action du paratoluènesulfochlorure sur l'alcool polyvinylique en milieu pyridinique.

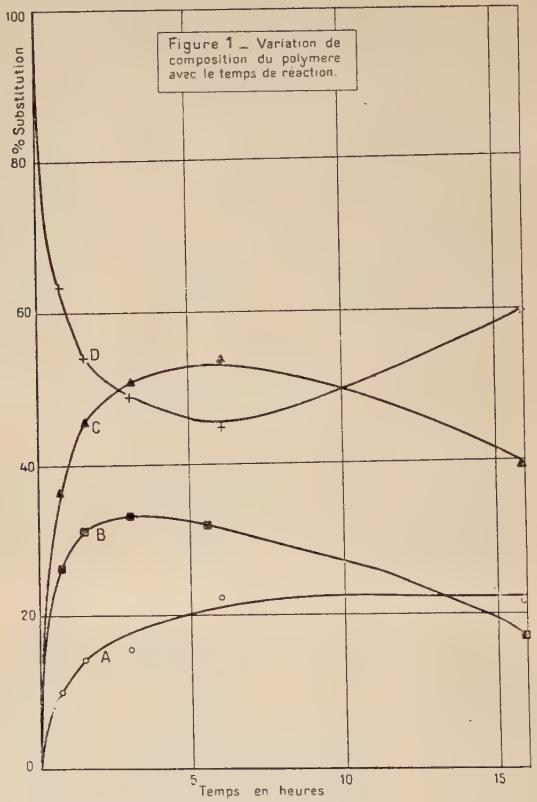
Influence du temps de réaction. — Nous avons procédé à une étude cinétique de cette réaction à 56°. L'ester était préparé suivant la méthode décrite ci-dessus, le temps de réaction, variant de trois quarts d'heure à 16 heures. Dans ces conditions il n'y a pas de fixation d'azote décelable. Les substitutions en chlore et en tosyle ont été déduites de l'analyse en supposant que le polymère obtenu répondait à la formule :

$$(-\mathrm{CH_2}-\underset{\underset{\mathrm{H}}{|}}{\overset{\overset{\mathrm{O}}{|}}{\mathrm{CH}}}-)_x(-\mathrm{CH_2}-\underset{\underset{\mathrm{Ts}}{|}}{\overset{\overset{\mathrm{O}}{|}}{\mathrm{CH}}}-)_y(-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CClH}-)_z,$$

formule qui, comme nous le verrons plus loin, se justifie en première approximation. Le tableau ci-dessous donne en fonction du temps de réaction les substitutions calculées.

Les courbes de la figure 1 en ont été déduites. Nous observons que la substitution en chlore (courbe A) croît et tend vers une limite voisine de 23 p. 100 dans les conditions de la réaction. La substitution en tosyle (courbe B) croît plus rapidement, passe par un maxi-

mum, puis redécroît lentement. La substitution totale passe donc par un maximum (courbe C). Nous pouvons en déduire par différence la variation du pourcentage théorique de motifs alcool polyvinylique (courbe D).



Temps en heures	P. 100 substitution en chlore	P. 100 substitution tosyle	P. 100 substitution chlore + tosyle	P. 100 théorique restant de groupes alcool
0,75	10,1	26,1	36,2	63,8
1,5	14,4	31,4	45,8	54,2
3,0	15,7	33,3	49,0	51,0
6,0	22,7	32,1	54,8	45,2
16,0	22,0	17,9	39,9	60,1

Interprétation des résultats. — Rappelons tout d'abord que les corps en présence au sein du milieu réactionnel et susceptibles de participer à la réaction sont :

— le paratoluènesulfochlorure,
— la pyridine,
— le chlorhydrate de pyridine formé par l'acide chlorhydrique libéré dans la réaction de tosylation,
— les fonctions alcool de l'alcool polyvinylique,
— les groupes tosyle de l'ester formé.

La présence de chlorhydrate de pyridine peut être facilement mise en évidence : par refroidissement du mélange réactionnel, le chlorhydrate de pyridine assez peu soluble dans la pyridine cristallise en grosses tables de point de fusion voisin de 80°.

— En premier lieu quels sont les mécanismes réactionnels pouvant expliquer la fixation de chlore?

a) L'action du paratoluènesulfochlorure, considéré comme agent de chloruration, sur l'alcool polyvinylique :

$$|\!-\mathrm{OH} + \mathrm{TsCl} \rightarrow |\!-\mathrm{Cl} + \mathrm{TsOH}.$$

Une réaction de ce type a été signalée par Lourenço (19) dans le cas du glycol. Mais l'auteur opérait sans solvant, en tube scellé et à température élevée. Il est donc possible d'éliminer cette hypothèse.

b) Action du chlorhydrate de pyridine sur l'alcool polyvinylique :

$$|\!-\mathrm{OH} + \mathrm{ClH.NC_5H_5} \rightarrow |\!-\mathrm{Cl} + \mathrm{HOH.NC_5H_5}.$$

Cette réaction est improbable puisque l'action de l'acide chlorhydrique sur l'alcool polyvinylique ne s'accompagne d'aucune fixation de chlore.

c) Action du chlorhydrate de pyridine sur l'ester paratoluènesulfonique de l'alcool polyvinylique.

$$|\!-\mathrm{OTs} + \mathrm{ClH.NC_5H_5} \rightarrow |\!-\mathrm{Cl} + \mathrm{TsOH.NC_5H_5}.$$

Il s'agit là d'une réaction de double décomposition entre un ester paratoluènesulfonique et un halogénure. Nous avons vu plus haut qu'un tel type de réaction est bien connu. Il a été signalé dans le cas d'esters du glucose (11) (12), de la cellulose (9), et de l'hydroxyéthylcellulose (16).

Dans les conditions complexes de la préparation de l'ester, il est difficile de démontrer que la substitution de chlore a bien lieu par ce mécanisme. Mais nous verrons lors de l'étude de l'action des halogénures sur le paratoluènesulfonate de polyvinyle, étude qui sera décrite par la suite, que ce dernier schéma réactionnel correspond bien à la réalité.

— Cette réaction parasite peut-elle expliquer les résultats expérimentaux? S'il en était ainsi la substitution totale (chlore + tosyle) devrait croître ou rester constante au cours du temps. Rappelons

qu'il n'en est pas ainsi et que la substitution totale décroît après avoir passé par un maximum (courbe C de la figure 1). Remarquons aussi que la substitution en chlore devrait continuer à croître jusqu'à remplacer totalement les groupes tosyle. Le palier observé nous amène à penser que la substitution en chlore s'arrête parce qu'il n'y a plus assez de groupes tosyle. Quel est donc l'autre réaction consommant ces groupes ?

Nous verrons par la suite que la pyridine réagit très lentement sur l'ester pour donner des sels quaternaires, mais en la circonstance, cette réaction n'est pas à envisager puisque nous n'avons observé aucune fixation d'azote. Le motif formé par cette réaction ne devant comporter ni soufre ni azote, et le milieu ne comportant aucun agent oxydant ou réducteur, ce ne peut être que l'alcool polyvinylique ou un dérivé de même degré d'oxydation.

Placés devant le même problème, D. D. Reynolds et W. O. Kenyon (18) ont conclu à la formation de ponts éther suivant le processus :

$$\left|-\mathrm{OTs} + \mathrm{HO}-\right| \rightarrow \left|-\mathrm{O}-\right| + \mathrm{TsOH}.$$

Le produit restant soluble, les auteurs concluent à la formation de ponts intramoléculaires conduisant par exemple à des groupes β époxydes :

$$-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH}-$$
$$\qquad\quad \underset{\mathrm{O}}{\frown}$$

A l'appui de cette théorie il faut remarquer :

— que les esters paratoluènesulfoniques ont une grande tendance à former des éthers. C'est par leur intermédiaire que l'on prépare le plus souvent les éthers des alcools à longue chaîne ;

— que les auteurs montrent dans la même publication que les diols forment dans les mêmes conditions des éthers cycliques ;

— que la formation de ponts éther-oxyde est indispensable dans le cas du glucose pour expliquer l'inversion de Walden observée par saponification du dérivé tosylé (voir ci-dessous chap. II, introduction) ;

— que lors de l'action de la pyridine sur l'ester (voir ci-dessous chap. II), on observe effectivement la libération d'un acide fort qui ne peut être que l'acide paratoluènesulfonique. Nous verrons également que le paratoluènesulfonate de polyvinyle, très sensible à la chaleur se décompose avec formation d'acide paratoluènesulfonique. La réaction est du même type, mais les ponts éther-oxyde se formant entre chaînes différentes, le polymère devient insoluble.

Il reste toutefois à prouver que les ponts éther-oxyde formés sont stables. En particulier, la formation d'un cycle β époxyde s'accom-

pagne de fortes tensions internes et la chaleur produit facilement (20) une isomérisation donnant une forme cétonique :

$$-CH_2-C(=O)-CH_2-CH_2-.$$

Nous avons tenté par diverses méthodes de caractériser soit le cycle β époxyde, soit le groupe cétone pouvant résulter d'une isomérisation du précédent.

Par voie chimique nous avons échoué dans un essai de coupure du cycle β époxyde par l'acide bromhydrique. Par contre, l'absence d'azote après action de la phénylhydrazine constitue un indice à peu près sûr de l'inexistence de fonction cétone.

Pour confirmer et compléter ces résultats nous nous sommes adressés au spectre infrarouge des dérivés étudiés dans la région de fréquence 1 700 à 700 cm^{-1} (longueur d'onde 5,5 à 14 μ). La figure 2 reproduit à côté du spectre infrarouge de l'alcool polyvinylique d'après E. R. Blout et R. Karplus (21), le spectre de l'alcool partiellement estérifié par l'acide paratoluènesulfonique et celui du sel quaternaire de pyridinium de cet ester. Ce dernier composé se formant par chauffage prolongé de l'ester avec la pyridine (voir chap. II) la formation de groupes époxyde ou cétone doit y être poussée au maximum.

Nous n'avons pas procédé à une identification de toutes les raies obtenues, identification qui, étant donnée la structure complexe des polymères étudiés aurait nécessité une longue étude hors du cadre de nos travaux. Cependant un certain nombre de bandes d'absorption peuvent être attribuées avec une grande probabilité (1) à des groupements d'atomes des polymères étudiés.

Les spectres de la figure 2 peuvent ainsi être interprétés de la façon suivante :

— l'atténuation progressive dans les spectres A, B et C de la raie 9,20 μ (1 085 cm^{-1}) correspond à la disparition des oxhydriles libres consommés par les diverses réactions ;

— les raies 7,20 μ (1 380 cm^{-1}) et 8,40 μ (1 192 cm^{-1}) correspondant au groupement $R-OSO_2-R$ (liaison covalente) qui sont importantes dans le spectre B disparaissent dans le spectre C alors qu'au contraire les raies 8,30 μ (1 205 cm^{-1}), 9,60 μ (1 042 cm^{-1}) et 9,80 μ (1 020 cm^{-1}) qui correspondent à la formation d'une liaison

(1) Depuis la rédaction de cet article, R. Stuart Tipson a publié une étude du spectre infrarouge de l'acide paratoluènesulfonique et de ses esters (*J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1354), étude qui est en accord avec nos hypothèses relatives à l'identité des raies.

tonique RSO_3^- augmentent d'intensité. Ces résultats confirment la formation d'un sel pyridinium par action prolongée de la pyridine comme nous le verrons au chapitre II ;

— la réaction de détosylation par formation de ponts éther semble confirmée par l'atténuation de la raie 12,25 μ (816 cm^{-1}) (radical paraphénylène) et l'accroissement de la raie 8,85 μ (1 130 cm^{-1}) (liaison éther R — O — R). Par contre, nous noterons l'absence totale de la bande de la fonction cétone qui devrait apparaître dans la région 5,7 à 6 μ (1 750-1 665 cm^{-1}).

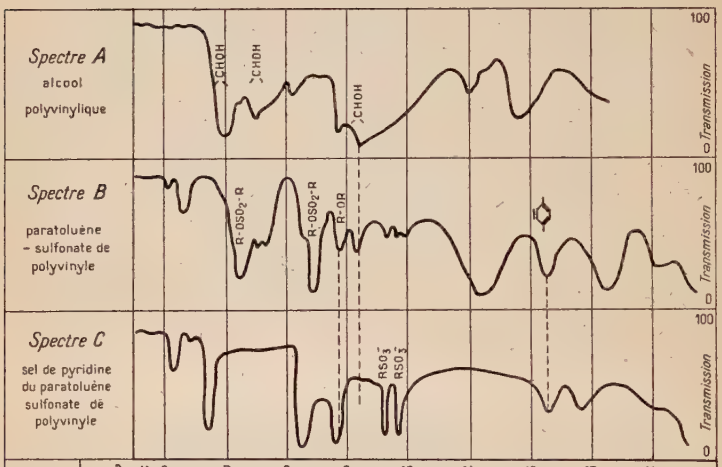


Figure 2

L'étude infrarouge semble donc confirmer les résultats de l'étude chimique et les conclusions de D. D. Reynolds et W. O. Kenyon (18). Le seul problème demeurant est la structure des éthers formés par détosylation. L'absence de fonction cétone tend à infirmer la formation de cycles β époxyde qui, peu stables, devraient être partiellement isomérisés.

Influence de la température de réaction. — Contrairement aux prévisions naturelles, le degré de substitution décroît avec la température cependant que la substitution en chlore est accrue. Telles sont en effet les conclusions que l'on peut tirer de l'analyse de deux esters préparés à 56° et 90° avec le même temps de réaction (1 h 1/2) :

Température	p. 100 substitution en tosyle	p. 100 substitution en chlore	p. 100 total tosyle + chlore
56	30	13	43
90	12,7	25	37,7

Ce comportement inusité doit être attribué à l'accélération des réactions consommant les groupes paratoluènesulfonate. Il convient de remarquer que la substitution de chlore ne saurait fournir à elle seule une explication valable puisque la substitution totale décroît également avec l'élévation de la température. Nous sommes donc encore amenés à conclure à l'existence d'une autre réaction consommant des groupes tosyle, ce qui confirme les résultats de l'étude cinétique.

Influence du prétraitement et du poids moléculaire de l'alcool polyvinylique. — Notons enfin que la réaction d'estérification a lieu en phase hétérogène tandis que les réactions parasites commencent dès la formation d'ester, c'est-à-dire en phase homogène. Il en résulte que la réaction d'estérification est seule accélérée si nous opérons sur un alcool polyvinylique de bas poids moléculaire et fortement gonflé par un prétraitement énergique.

Propriétés du paratoluènesulfonate de polyvinyle. — L'aspect du produit de la réaction du paratoluènesulfochlorure sur l'alcool polyvinylique dépend des conditions expérimentales de préparation. Le polymère est d'autant moins fibreux que le degré de substitution total en tosyle et chlore est plus élevé. Par contre on peut noter parallèlement une légère coloration d'autant plus intense que la température de préparation est plus haute.

Le paratoluènesulfonate de polyvinyle est très soluble dans la pyridine ; soluble dans l'acétone, le dioxane, les méthyl- et éthylglycol, le chloroforme et la cyclohexanone, insoluble dans l'eau et les autres solvants en particulier l'alcool, l'éther, le benzène et l'acide acétique.

Le paratoluènesulfonate de polyvinyle est très sensible à la chaleur. Au cours de sa carbonisation de fines aiguilles d'acide paratoluènesulfonique sublimable se déposent sur les parois. Cette libération d'acide paratoluènesulfonique ne peut s'expliquer que par la formation de ponts éther-oxyde suivant le mécanisme déjà décrit qui fait intervenir une fonction ester et une fonction alcool. L'instabilité des groupes ester sera donc d'autant plus accentuée que le nombre de fonctions alcool libres est plus élevé, c'est-à-dire que la substitution totale est plus faible. C'est en effet ce que l'on peut observer en étudiant la décomposition à différentes températures d'échantillons

de polymère plus ou moins estérifié. Par exemple un ester comportant 65 p. 100 de motifs alcool polyvinylique carbonise en 24 heures à 56°. Au contraire un ester comportant environ (sans tenir compte des motifs éther formés au cours de la préparation) 45 p. 100 de motifs alcool polyvinylique est stable à 76°.

L'eau bouillante provoque une insolubilisation sans décomposition. Le produit reste blanc mais l'eau devient légèrement acide. Un dosage de l'acidité libérée montre que seulement 1 à 2 p. 100 des fonctions ester ont été hydrolysées. Une si faible quantité suffit néanmoins à expliquer la formation d'un réseau tridimensionnel s'il y a autant de ponts éther-oxyde formés.

Les alcalis en solution aqueuse ou alcoolique provoquent à chaud une saponification partielle concomitante à une insolubilisation. Le produit légèrement rougeâtre formé renferme encore des quantités notables de soufre. A froid la saponification reste négligeable. Dans ces conditions le taux de saponification est sans signification et il est impossible d'en déduire le degré d'estérification. Remarquons que bien que la saponification du dérivé correspondant de la cellulose soit complète, elle conduit d'après Gardner et Purves (33) à la formation de ponts éther-oxyde internes. Il est donc logique de conclure ici à la formation de ponts entre chaînes, l'insolubilisation correspondante entraînant l'arrêt de la réaction de saponification.

Conclusions de l'étude de l'action du paratoluènesulfochlorure sur l'alcool polyvinylique. — Nous nous bornerons ici à des conclusions provisoires, l'étude des propriétés chimiques du paratoluènesulfonate de polyvinyle, étude à laquelle il sera procédé plus loin, étant indispensable pour prouver avec certitude les mécanismes réactionnels. Toutefois jusqu'ici nos conclusions rejoignent presque complètement celles de D. D. Reynolds et W. O. Kenyon (18), à savoir :

1) L'existence d'une réaction d'estérification se produisant en phase hétérogène.

2) La consommation des fonctions ester par au moins deux réactions parasites, l'une substituant du chlore, l'autre requérant la présence d'oxhydriles libres et aboutissant probablement à la formation de ponts éther-oxyde internes.

II. — Dérivés de substitution du paratoluènesulfonate de polyvinyle.

Introduction et étude bibliographique. — Les esters paratoluènesulfoniques permettent généralement comme nous l'avons déjà dit de nombreuses réactions de substitution. Dans le cas particulier de la cellulose, ces réactions sont de deux types :

Action de l'ammoniac et des amines. — Karrer et ses collaborateurs (22) (23) (24) (25) (26) (27) ont étudié ces réactions en vue de préparer une cellulose aminée intéressante par ses propriétés tinctoriales. La réaction s'écrit :

— dans le cas de l'ammoniac et des amines primaires ou secondaires :

$$\left|-\mathrm{OTs} + 2\mathrm{RNHR'} \rightarrow \right|-\mathrm{NRR'} + \mathrm{TsO\overset{+}{N}H_2RR'}$$

— dans le cas des amines tertiaires :

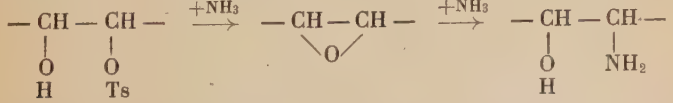
$$\left|-\mathrm{OTs} + \mathrm{NR_3} \rightarrow \right|-\mathrm{NR_3} - \mathrm{OTs}.$$

Karrer opérant sur des celluloses comportant une très faible quantité de groupes tosyle (environ 1 pour 30 fonctions alcool) obtint en traitant par une solution aqueuse d'ammoniac ou d'amine une substitution presque totale (substitution déduite du taux d'azote). Notons que ce procédé n'a jamais reçu d'applications industrielles.

De nombreux auteurs ont étudié sur les esters des sucres les réactions du groupe tosyle. Par l'action de l'ammoniaque et de la potasse, ils ont mis en évidence une inversion de Walden qui ne peut s'expliquer que par formation d'un cycle α époxyde (28) (29) (30) :

P. D. Bartlett et L. H. Knox (31) ont montré que certaines réactions de substitution étaient observées même lorsque la formation d'un cycle α époxyde n'était pas possible. Il n'en reste pas moins vrai que dans le cas qui nous intéresse, cette formation est indispensable comme le souligne H. S. Isbell (32) qui a résumé l'ensemble de ces travaux.

Ces conclusions ont été étendues à la cellulose par T. S. Gardner et C. B. Purves (33) et à l'hydroxyéthylcellulose par P. Fournier (16). Il ne peut y avoir réaction de substitution avec l'ammoniac et les amines (excepté les amines tertiaires) que si la fonction ester est accompagnée d'une fonction alcool libre en α.



Par conséquent la réaction n'est possible que pour les fonctions secondaires de la cellulose. Or, Purves a montré que la tosylation de la cellulose avait lieu de façon prépondérante sur les oxhydriles primaires, prépondérance encore accrue dans l'hydroxyéthylcellulose où ces fonctions sont dégagées de la chaîne. Il y a donc peu de fonctions alcool secondaire estérifiées et par suite l'amination de la cellulose doit rester très faible.

Il semble donc qu'il y ait contradiction entre les théories de Gardner, Purves et Isbell d'une part et les résultats de Karrer d'autre part.

Réactions de double décomposition. — Elles sont du type :

$$\left|\!-\mathrm{OTs} + \mathrm{XNa} \rightarrow \right|\!-\mathrm{X} + \mathrm{TsONa}.$$

La réaction la plus étudiée a été celle des iodures, mais les autres halogénures, les sulfures et les sulfocyanures donnent la même réaction de substitution. Elle est généralement effectuée à chaud en présence d'acétone ou de cétones supérieures. Cette réaction a été bien étudiée sur les esters de glucose et de cellulose, mais une seule publication signale l'existence d'une réaction analogue pour le paratoluènesulfonate de polyvinyle.

J. W. H. Oldham et J. K. Rutherford (11) ont montré sur le glucose que le remplacement des groupes tosyle par l'iode n'était observé que pour les oxhydriles primaires (position 6) C. B. Purves et ses collaborateurs ont étendu par analogie ces résultats à la cellulose (9) (10). Ils ont observé en particulier que la substitution était plus complète par action du chorhydrate de pyridine en milieu pyridinique que par action de l'iodure de sodium en présence d'acétone.

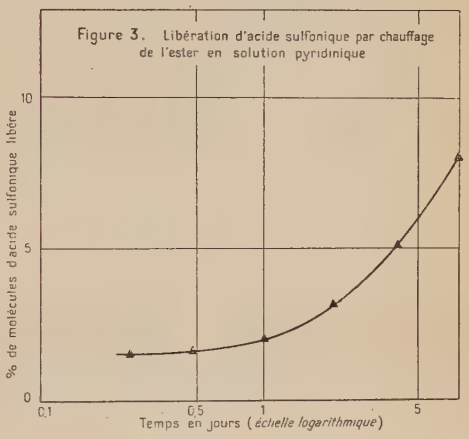
Enfin Carson et McClay (34) ont étudié l'action du sulfocyanure de sodium sur les esters paratoluènesulfoniques des polysaccharides cependant que E. F. Izard et P. W. Morgan (17) ont fait réagir l'hyposulfite de sodium, le chlorhydrate et le sulfure de pyridine sur l'ester.

P. Fournier (15) étudiant les esters de l'hydroxyéthylcellulose a également constaté l'existence d'une substitution par action des iodures, des sulfocyanures et des sulfures alcalins. Les hydroxyéthylcelluloses comportant des fonctions alcool primaire dégagées de la chaîne cellulosique, il a conclu à l'exactitude de la théorie de Oldham et Rutherford. Notons au passage que tous les dérivés obtenus par P. Fournier étaient insolubles dans tous les solvants et donc probablement réticulés.

Si l'on admet la généralité des observations faites sur les sucres et la cellulose, nous pouvons prévoir que le paratoluènesulfonate de polyvinyle ne donnera aucune de ces deux réactions de substitution. En effet, d'une part il a été démontré (35) que l'enchaînement des motifs d'alcool polyvinylique avait lieu tête à queue dans la proportion de 98-99 p. 100, ce qui exclut la possibilité de trouver deux oxhydriles en α, et d'autre part toutes les fonctions alcool sont secondaires.

Action de l'ammoniac et des amines sur le paratoluènesulfonate de polyvinyle. — *Nous avons étudié l'action de l'ammoniac sur le paratoluènesulfonate de polyvinyle.* Nous avons opéré en tube scellé à 100° en milieu hétérogène (aqueux ou alcoolique) et homogène (acétonique ou pyridinique). Le polymère jaunit fortement, perd une partie ou la totalité du soufre lié, mais ne fixe pas d'azote sauf en présence de pyridine. Le même jaunissement accompagné d'insolubilisation s'observe en présence de soude et doit correspondre à une saponification des groupes tosyle, saponification accompagnée probablement de la formation de ponts éther-oxyde.

La fixation d'azote signalée lors de la réaction d'une solution pyridinique saturée d'ammoniac s'accompagne d'une transformation du polymère qui devient soluble dans l'eau et l'alcool. Nous avons pu constater que la même réaction s'observe si l'on fait agir la pyridine seule sans ammoniac.



Nous avons procédé à une étude cinétique de l'action de la pyridine. L'intérêt de cette réaction réside dans le fait que nous nous trouvons dans les conditions de la préparation de l'ester mais sans présence d'acide chlorhydrique et de paratoluènesulfochlorure. Or nous avons vu plus haut que la préparation des paratoluènesulfonates de polyvinyle et de cellulose s'accompagne d'une fixation d'azote. S'explique-t-elle par l'action de la pyridine sur l'ester ?

Cette étude a été effectuée en chauffant en jaquette thermostatique, à 56°, une solution pyridinique à 100 g par litre d'un ester paratoluènesulfonique de l'alcool polyvinylique. Le polymère utilisé, préparé à basse température pour éviter la formation de ponts éther-oxyde comportait 44,6 p. 100 motifs ester et 16 p. 100 motifs chlorure de vinyle, les motifs restants (39,4 p. 100) pouvant être considérés comme étant des motifs alcool polyvinylique. Des prises d'essai étaient prélevées à des intervalles de temps croissant de façon logarithmique de 6 heures à 30 jours. Certaines étaient utilisées pour titrer l'acide paratoluènesulfonique libéré par la réaction (titrage par la soude en présence de phénolphtaléine comme indicateur),

d'autres étaient précipitées dans un non-solvant et le polymère purifié était analysé.

Les observations suivantes peuvent être faites :

La quantité d'acide paratoluènesulfonique libéré croît régulièrement comme le montre la courbe de la figure 3 sans que même après 7 jours de réaction il apparaisse une limite.

La solution et le polymère d'abord précipité dans l'eau brunissent parallèlement. Au bout de quelques jours de réaction la précipitation devient mauvaise puis inexistante. Il faut attendre le 8e jour pour pouvoir séparer et purifier aisément le produit de la réaction par une nouvelle méthode : précipitation dans le benzène, redissolution dans l'alcool et précipitation dans l'éther. Le polymère brun obtenu est très hygroscopique ce qui limite fortement la précision des résultats de l'analyse pondérale.

Tableau II

Analyses après action de la pyridine.

Temps de réaction en jours	P. 100 soufre	P. 100 azote	P. 100 hydrogène	P. 100 chlore	P. 100 carbone
0	12,48	0	5,45	4,95	53,63
0,25	12,38	0 (?)			
0,5	12,05	0 (?)			
7,25	9,86	3,00			
14,80	9,60	3,80	5,83		
29,80	8,50	3,45	6,00	4,32	55,44

Le tableau II regroupe les résultats de cette analyse. Nous pouvons observer les évolutions suivantes :

— La teneur en soufre s'abaisse lentement et régulièrement de 12,5 p. 100 à 8,5 p. 100.

— La quantité d'azote présent ne peut être mise en évidence qu'au bout de 4 jours, mais l'évolution continue des propriétés (affinité pour l'eau) et de l'aspect (brunissement) conduit à penser que l'azote se substitue dès le premier jour de réaction. Notons qu'au delà du 16e jour la teneur en azote semble redécroître ou du moins plafonner.

— La teneur en chlore varie très peu.

Interprétation des résultats expérimentaux. — Malgré leur complexité apparente les résultats expérimentaux peuvent s'expliquer assez simplement par le raisonnement suivant :

— Tout d'abord la masse moléculaire moyenne M*m* d'un motif

peut être calculée pour le polymère ayant servi de matière première.

$$Mm = \sum_i x_i M_i = 115{,}6,$$

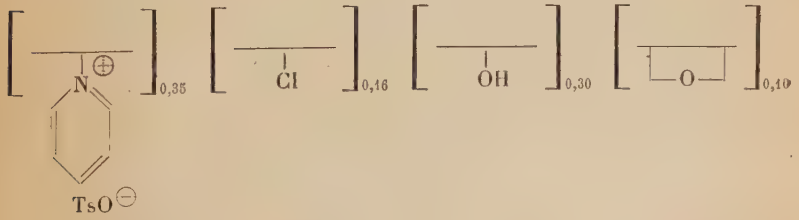
x_i et M_i étant respectivement la fraction molaire et la masse moléculaire du motif i.

— Si en première approximation nous admettons que la masse moléculaire moyenne Mm du motif ne varie pas beaucoup, nous pouvons calculer le taux de soufre théorique au bout de 7 jours de réaction à partir des résultats du titrage direct de l'acide paratoluènesulfonique libéré par la réaction. La correspondance avec les résultats de l'analyse pondérale est bonne puisque 0,08 mole d'acide libéré par mole de polymère conduit à un taux de soufre théorique de 10,2 p. 100 au lieu de 9,86 p. 100, valeur expérimentale.

— La variation de la masse moléculaire moyenne Mm après 30 jours de réaction peut être calculée facilement si nous faisons l'hypothèse raisonnable selon laquelle les motifs chlorure de polyvinyle sont stables. Nous obtenons $Mm = 132$.

— La structure du polymère final au bout de 30 jours de réaction peut alors être calculée à partir des résultats de l'analyse pondérale. Le taux de soufre conduit à la valeur de 0,35 mole de motif paratoluènesulfonate de polyvinyle par motif de polymère. Le taux d'azote en supposant un atome d'azote par motif conduit à 0,33 motif porteur d'azote par mole de polymère. Il est donc raisonnable de supposer que la quasi-totalité des groupe tosyle sont sous forme de sel quaternaire de pyridinium. Cette interprétation conforme aux conclusions de D. D. Reynolds et W. O. Kenyon (18) a de plus l'avantage de rendre compte de la limitation de la teneur en azote lorsque toutes les fonctions tosyle sont sous forme de sel quaternaire de pyridinium.

Le polymère final a donc approximativement la composition suivante en supposant que la perte de groupes tosyle a lieu par formation de ponts β époxyde :



Cette structure du polymère explique la limitation de la teneur en azote lorsqu'il n'existe plus de groupes tosyle libres susceptibles de fixer la pyridine. Remarquons que la fixation de pyridine semble

stabiliser ces groupes, puisque malgré la présence de nombreux motifs alcool polyvinylique le p. 100 de soufre du polymère diminue beaucoup plus lentement qu'en début de réaction.

Concluons que la réaction est encore très complexe bien que nous n'ayons en présence que le polymère et la pyridine. Il y a simultanément formation de sels de pyridinium quaternaires et détosylation avec création de ponts époxyde intramoléculaires.

Réactions de double décomposition du paratoluènesulfonate de polyvinyle. — Nos travaux ont porté uniquement sur l'action des halogénures.

Nous avons étudié l'action de quelques iodures et bromures sur le paratoluènesulfonate de polyvinyle. En milieu acétonique nous avons utilisé les iodures solubles dans ce milieu, c'est-à-dire les iodures de potassium et de calcium. Une expérience à haute température a été effectuée dans la cyclohexanone. Ces essais ayant conduit à des résultats peu concluants, considérant que lors de la préparation de l'ester, on constatait pourtant une substitution de chlore, nous avons étudié l'action des halogénures de pyridinium en milieu pyridinique. Enfin nous avons étudié l'action de l'iodure de potassium en milieu pyridine-acétone (l'iodure de potassium est insoluble dans la pyridine seule) afin d'élucider si la réaction précédente était catalysée par la pyridine ou l'ion pyridinium. L'ensemble de ces travaux est décrit dans le tableau III.

Interprétation des résultats. — Remarquons tout d'abord que sauf par réaction dans l'acétone en tube scellé, le polymère reste en solution. L'insolubilisation n'avait pas lieu non plus pour le dérivé correspondant de la cellulose mais P. Fournier l'a observée sur l'ester d'hydroxyéthylcellulose (16).

En milieu cétonique l'ester perd des groupes paratoluènesulfonique, mais il ne semble pas qu'il y ait une substitution appréciable en halogène. En particulier lorsque nous utilisons la cyclohexanone comme solvant, la haute température de la réaction provoque une disparition complète des fonctions ester sans qu'il apparaisse d'iode substitué décelable. La disparition des groupes tosyle a donc lieu essentiellement par formation de groupes époxyde suivant le schéma décrit dans la première partie.

En milieu pyridinique il y a indiscutablement substitution d'halogène. L'analyse montre que partant d'un polymère de composition :

$$(-\mathrm{CH_2}-\underset{\underset{\mathrm{Ts}}{|}}{\overset{\overset{\mathrm{O}}{/\backslash}}{\mathrm{CH}}}-)_{0,37}\,(-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CHCl}-)_{0,20}\ldots$$

nous obtenons par action du bromhydrate de pyridine un polymère de composition :

$$(-CH_2-\underset{\underset{Ts}{|}}{\overset{O}{CH}}-)_{0,23}(-CH_2-CHCl-)_{0,20}(-CH_2-CHBr-)_{0,094}\ldots$$

TABLEAU III

Action des halogénures.

Halogénure	Milieu	Température °C	Temps heures	Résultat
Iodure de potassium (quantité 2 fois théorique)	Acétone	100 (tube scellé)	2,25	Formation d'un polymère rougeâtre, insoluble dans tous les solvants Présence de S et traces de I.
		56 (reflux)	6	L'eau et l'alcool précipitent un polymère renfermant S mais pas de I.
Iodure de calcium (quantité 2 fois et demi théorique)	1) Acétone	56	6	Dépôt de paratoluène-sulfonate de calcium. La solution précipite par l'alcool un polymère renfermant : 1er essai : S et traces de I. 2e essai : ni S ni I.
	2) Cyclohexanone	156,7	1,25	
Iodhydrate de pyridine (léger excès)	Pyridine	90	4	Réaction troublée par la libération d'iode, formation d'un insoluble noir.
Bromhydrate de pyridine (quantité 8 fois théorique)	Pyridine	56	5	Formation d'un polymère blanc, renfermant S et Br.
Iodure de potassium (quantité 3 fois théorique)	Mélange pyridine-acétone	56	15	Formation d'un polymère blanc jaunâtre renfermant I et S.

Nous vérifions ainsi qu'il est apparu moins de brome qu'il n'est disparu de groupes tosyle.

Quant à l'action de l'iodure de potassium en milieu pyridine-acétone, elle transforme un ester de formule :

$$(-CH_2-\underset{\underset{Ts}{|}}{\overset{O}{CH}}-)_{0,43}(-CH_2-CHCl-)_{0,16}\ldots$$

en un polymère ayant très approximativement la constitution :

$$(-CH_2-\underset{\underset{Ts}{|}}{\overset{\overset{O}{|}}{CH}}-)_{0,25\text{-}30}\,(-CH_2-CHCl-)_{0,16}\,(-CH_2-CHI-)_{0,10\text{-}15}\ldots$$

Ce polymère est insoluble dans l'eau alors que le produit formé au cours d'une réaction témoin sans iodure a une formule peu différente de celle du produit de départ mais ne précipite pas dans l'eau par suite sans doute d'une petite quantité de sels quaternaires de pyridinium.

Il est donc prouvé :

— que les esters paratoluènesulfoniques donnent avec les halogénures une réaction de double décomposition,

— que cette réaction est très lente ou inexistante dans l'acétone et la cyclohexanone vis-à-vis de la détosylation par formation de groupes éther-oxyde,

— que les ponts éther-oxyde restent intramoléculaires puisque le polymère demeure soluble,

— que la présence de pyridine accélère considérablement la réaction de substitution qui devient prépondérante.

Application de l'étude des dérivés de substitution à la réaction de tosylation de l'alcool polyvinylique. — Les résultats précédents confirment que lors de l'action du paratoluènesulfochlorure sur l'alcool polyvinylique en milieu pyridinique :

— la fixation de chlore s'effectue bien par action du chlorhydrate de pyridine sur l'ester, réaction catalysée par la présence de pyridine,

— la formation du sel quaternaire de pyridinium semblant moins rapide en présence d'halogénures, il est possible que la réaction de double décomposition s'attaque non seulement aux fonctions ester mais surtout aux sels de pyridinium de cette fonction, hypothèse qui expliquerait le rôle catalytique de la pyridine,

— la seconde réaction consommant des groupes tosyle semble bien être la formation de ponts éther-oxyde à partir d'un groupe alcool et d'un groupe tosyle.

Conclusions de l'étude des dérivés du paratoluènesulfonate polyvinyle. — L'étude des réactions du paratuolènesulfonate de polyvinyle confirme donc la grande réactivité de cet ester, réactivité qui rend souvent complexe l'interprétation des résultats.

Cependant il est possible d'affirmer :

— que l'ammoniac ne produit qu'une saponification,

— que la pyridine conduit à un sel quaternaire de pyridinium,

— que les halogénures conduisent à des réactions de double décomposition.

Ces conclusions sont en contradiction avec les prévisions que l'on peut déduire des théories développées à partir des propriétés de l'ester correspondant de la cellulose.

En effet :

— S'il est logique que l'ammoniac ne produise pas d'amination puisque l'alcool polyvinylique ne comporte pas d'oxhydriles en α, par contre, cela ne saurait expliquer pourquoi les amines primaires et secondaires conduisent à une substitution comme D. D. Reynolds et W. O. Kenyon l'ont observé (18).

— D'après la théorie de J. W. H. Oldham et J. K. Rutherford (11) étendue à la cellulose par C. B. Purves et ses collaborateurs, la réaction de double décomposition de l'ester paratoluènesulfonique n'a lieu qu'avec les esters de groupes alcool primaire. En fait le paratoluènesulfonate de polyvinyle donne cette réaction bien que l'alcool polyvinylique ne comporte que des fonctions alcool secondaire.

Ceci montre que ces théories sont soit critiquables, soit non transposables et qu'il faut considérer non la fonction chimique seule mais la fonction intégrée dans une structure.

III. — Préparation de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle.

Introduction et étude bibliographique. — L'une des différences fondamentales entre la cellulose et l'alcool polyvinylique réside dans l'absence d'hydroxyles primaires dans ce dernier polyalcool. Cette absence réduit considérablement l'intérêt théorique de leur comparaison. Cependant il existe un moyen simple d'introduire des fonctions d'alcool primaire par une réaction de substitution : il suffit de préparer un éther hydroxyalcoylé de l'alcool polyvinylique, par exemple le monoéther de glycol :

$$(-\mathrm{CH_2}-\underset{\displaystyle \mathrm{O}\\ \displaystyle \mathrm{CH_2}\\ \displaystyle |\\ \displaystyle \mathrm{CH_2}\\ \displaystyle |\\ \displaystyle \mathrm{O}\\ \displaystyle \mathrm{H}}{\mathrm{CH}}-)_n$$

Une telle réaction de substitution a été réalisée sur la cellulose par divers procédés dont les principaux sont :

— l'action des halohydrines de glycol sur l'alcalicellulose :

$$|-\mathrm{OH.HONa} + \mathrm{XCH_2}-\mathrm{CH_2OH} \rightarrow |-\mathrm{O}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2OH} + \mathrm{H_2O}.$$

Parmi les nombreux brevets pris sur cette préparation citons ceux de Peters (36) (37), Dreyfus (38) (39) et Lilienfeld (40) (41) (42) ;

— l'action des époxydes d'alcoyle (ici l'oxyde d'éthylène) sur l'alcali-cellulose :

$$\left|-\mathrm{OH.HONa} + \mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2} \rightarrow \right| -\mathrm{OCH_2}-\mathrm{CH_2OH} + \mathrm{HONa}.$$

La réaction a été préconisée tantôt avec l'oxyde d'éthylène liquide (43) (44), tantôt avec le réactif gazeux (45) (46) (47) (48) (49) (50).

Les travaux de Shorger (51) (52) et surtout l'étude récente de P. Fournier (16) permettent de conclure à l'avantage de la méthode à l'oxyde d'éthylène qui donne des degrés de substitution plus élevés tout en gardant un meilleur rendement vis-à-vis de ce réactif. P. Fournier prépare ainsi facilement le monoéther (un groupe hydroxyalcoyl par motif celloglucane) par passage du gaz sur l'alcali-cellulose maintenue à 50°. Il ne semble pas que l'on puisse dépasser ce degré de substitution sans dégrader considérablement le matériau cellulosique.

En ce qui concerne l'alcool polyvinylique, la bibliographie ne fait qu'une seule mention de l'action de l'oxyde d'éthylène. Il s'agit d'un brevet relativement ancien (1930) de l'I. G. Farben. Ce brevet (53) qui correspond certainement à une étude rapide signale que l'oxyde d'éthylène réagit sur l'alcool polyvinylique en présence d'alcalis caustiques, de carbonates alcalins ou de bases organiques. Le dérivé obtenu a le même aspect que l'alcool polyvinylique mais est plus soluble dans l'eau. Il ne semble pas que ce brevet ait été suivi d'une exploitation du procédé et la bibliographie ne fait aucune mention d'études postérieures sur la question (1).

A la suite des conclusions de P. Fournier et des indications du brevet précédent, nous avons étudié la préparation du dérivé hydroxy-alcoylé de l'alcool polyvinylique par action de l'oxyde d'éthylène. Ce dérivé sera désigné par la suite sous le nom « d'hydroxyéthyloxy-polyvinyle », nomenclature qui a l'avantage de rappeler les analogies avec le dérivé correspondant de la cellulose : l'hydroxyéthylcellulose.

Technique expérimentale. — Les conditions expérimentales les plus diverses ont été utilisées dans une suite d'essais décrits au tableau IV. Nous pouvons remarquer :

— que la présence de pyridine aqueuse comme celle d'une base

(1) Depuis la fin de ce travail une étude de S. G. Cohen, H. C. Haas et H. Slotnick a été publiée dans le *Journal of Polymer Science* (1953, **11**, 193-201). Ces auteurs opérant sous pression à 80° C en milieu anhydre ont préparé des polymères de degré de substitution allant jusqu'à 35 p. 100.

Tableau IV

Action de l'oxyde d'éthylène.

N° de l'essai	Technique utilisée	Température °C	Temps heures	Résultats
1	Passage d'oxyde d'éthylène sur l'alcool polyvinylique gonflé par la potasse à 30 p. 100	Ambiante	4	Alcool polyvinylique souille de polymère d'oxyde d'éthylène.
2	Même technique, mais alcool polyvinylique gonflé par la pyridine.	Ambiante	3	Polymérisation intense de l'oxyde d'éthylène.
3	Même technique avec la potasse 30 p. 100.	40-50	2,2	Même résultat qu'en 1.
4	Oxyde d'éthylène liquide et matériau anhydre (tube scellé).	Ambiante	400	Aspect inchangé mais augmentation de poids de 10 p. 100.
5	Analogue à 4 mais en présence de potasse 30 p. 100.	Ambiante	450	Polymérisation intense de l'oxyde d'éthylène.
6	Identique à 5.	50	0,65	Aspect hétérogène, augmentation de poids de 20 p. 100.
7	Barbotage d'oxyde d'éthylène dans la solution alcaline d'alcool polyvinylique.	60	3	Polymère soluble *à froid* dans l'eau, augmentation de poids de 30 p. 100.
8	Analogue à 7 mais solution pyridinique.	60	1,5	Formation d'une boue noirâtre par polymérisation intense du gaz.
9	Analogue à 7 mais suspension d'alcool polyvinylique dans la pyridine anhydre.	Ambiante	2	Ni polymérisation, ni réaction.

minérale concentrée catalyse la polymérisation de l'oxyde d'éthylène (essais 1, 2, 3, 5 et 8),

— qu'en l'absence d'eau ou de base la réaction d'hydroxyéthylation est très lente (essai 4).

A la suite de ces expériences nous avons effectué une étude plus approfondie de la préparation par barbotage d'oxyde d'éthylène dans la solution alcaline d'alcool polyvinylique. Cette étude qui est relatée plus loin nous a permis de mettre au point un mode de préparation d'hydroxyéthyloxypolyvinyle à haut degré de substitution (environ 80 p. 100).

Mode opératoire. — A une solution de 11 g d'alcool polyvinylique dans 200 cm^3 d'eau est ajoutée la quantité de potasse nécessaire pour ajuster le titre à 0,4 normal. 100 cm^3 d'oxyde d'éthylène sont alors introduits dans le mélange froid par barbotage et reflux, introduction qui a pour effet de reprécipiter presque totalement l'alcool polyvinylique de sa solution sous une forme gonflée et réactive.

Le flacon renfermant le mélange réactionnel est alors soigneusement bouché et abandonné à la température ambiante. Au bout de quelques heures se produit un violent échauffement cependant que la solution brunit légèrement par formation d'un très bas polymère de l'oxyde d'éthylène. Il est inutile de prolonger la réaction au delà d'une douzaine d'heures car l'oxyde d'éthylène est alors complètement consommé soit par la réaction, soit par la polymérisation.

Après addition d'eau pour obtenir un collodion homogène la potasse est neutralisée par l'acide iodhydrique et le polymère est précipité dans 2 litres d'acétone, solvant dans lequel sont solubles le polymère d'oxyde d'éthylène et l'iodure de potassium. L'hydroxyéthyloxypolyvinyle est découpé en fins morceaux et purifié par extraction une journée au soxhlet avec de l'acétone anhydre jusqu'à disparition des ions iodure. Le polymère qui retient une forte quantité de solvant est abandonné sous vide phosphorique jusqu'à poids constant.

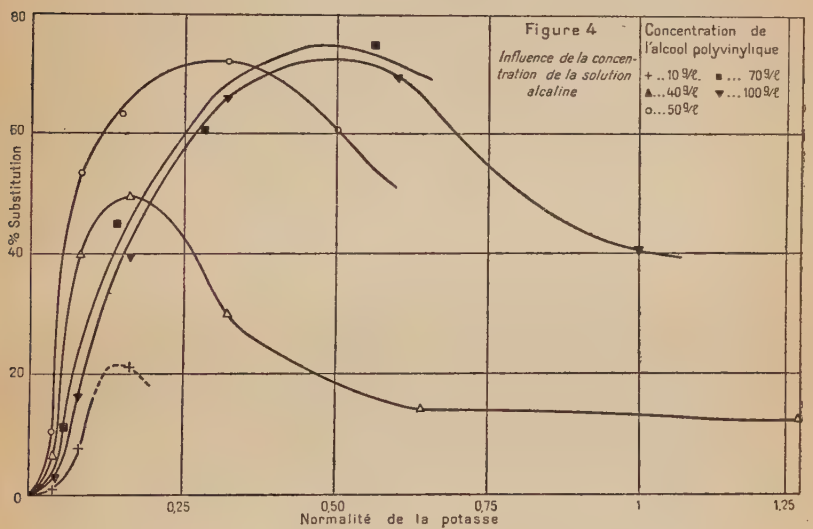
Influence des divers facteurs expérimentaux. — Nous avons étudié l'influence des conditions expérimentales sur le degré de substitution de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle. Ce degré de substitution ne peut être obtenu par analyse car la composition en carbone, hydrogène et oxygène de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle est exactement la même que celle de l'alcool polyvinylique. Nous verrons plus loin que les méthodes de détermination du nombre de fonctions alcool primaire ne donnent aucun résultat. Nous sommes donc obligés de déduire le degré de substitution de l'augmentation de poids, méthode quelque peu imprécise étant donné l'hygroscopicité de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle, mais qui donne néanmoins des résultats comparables entre eux.

Le temps de réaction n'influe plus notablement au delà d'une certaine limite. L'échauffement du milieu réactionnel qui est provoqué par la polymérisation de l'oxyde d'éthylène (cet échauffement a lieu

de la même façon en l'absence d'alcool polyvinylique) se produit au bout d'un temps d'autant plus court que la concentration de la potasse est plus grande.

La température de réaction est très mal définie. Il y a intérêt à ajouter l'oxyde d'éthylène à une solution très froide d'alcool polyvinylique et de potasse sinon il se vaporise immédiatement et il ne s'en dissout que de très faibles quantités. Par contre la réaction ne semble se produire qu'à chaud au moment de l'élévation de température provoquée par la polymérisation de l'oxyde d'éthylène.

Nous avons procédé à une étude systématique de l'influence des concentrations du polymère et de la potasse sur le degré de substitution. La figure 4 représente la variation du degré de substitution en



fonction de la concentration de la potasse pour diverses valeurs de la concentration du polymère. Le tableau V donne les valeurs numériques correspondantes. Ces résultats appellent quelques observations :

— Quelle que soit la concentration du polymère, la substitution commence par croître avec la concentration de la base, passe par un maximum, puis décroît.

— Ce maximum correspond à une concentration en potasse d'autant plus forte que la concentration en alcool polyvinylique est plus élevée.

— Le maximum de substitution croît avec la concentration du polymère mais semble toutefois redécroître pour de très fortes

TABLEAU V

Influence des concentrations sur le taux de substitution.

Concentration de l'alcool en g/l	Normalité de la potasse	*p*H calculé	Substitution p. 100	Concentration de l'alcool en g/l	Normalité de la potasse	*p*H calculé	Substitution
10	0,04	12,6	1	50	0,32	13,5	72
	0,08	12,9	7,5	*(fin)*	0,50	13,7	60,5
	0,16	13,2	21				
				70	0,056	12,75	11,5
	0,04	12,6	6,5		0,14	13,15	45
	0,08	12,9	40		0,28	13,45	60,5
40	0,16	13,2	49,5		0,56	13,75	75
	0,32	13,5	30				
	0,64	13,8	14				
	1,28	14,1	13	100	0,04	12,6	3
					0,08	12,9	16,5
					0,16	13,2	39,5
	0,04	12,6	10,5		0,32	13,5	66
50	0,08	12,9	53,5		0,60	13,78	69,5
	0,16	13,2	64		1,0	14	40,5

concentrations. Ces observations sont approximatives car il faudrait un très grand nombre de valeurs expérimentales pour déterminer l'abscisse des maxima avec précision.

— Le maximum semble d'autant plus aplati que la concentration en alcool polyvinylique est plus grande.

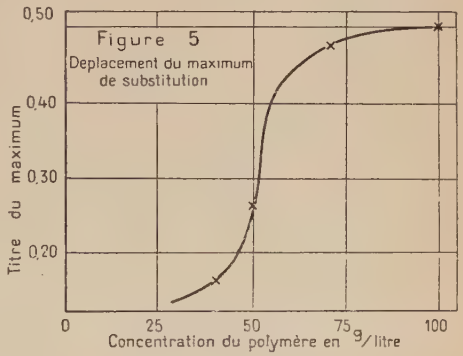
Interprétations possibles de ces résultats. — Rappelons tout d'abord le mécanisme réactionnel adopté dans le cas de l'action de l'oxyde d'éthylène sur la cellulose. Il fait intervenir les alcalicelluloses dont l'existence n'est aujourd'hui plus contestée bien que le mode de liaison soit toujours discuté. La réaction s'écrit ainsi :

$$\left|-OH.HONa + CH_2-CH_2 \rightarrow\right| -O-CH_2-CH_2OH + HONa.$$

De plus l'oxyde d'éthylène est instable en présence d'hydroxydes alcalins. Cette théorie semble donc expliquer assez bien le fait que la réaction n'ait lieu que dans un domaine de concentration où les alcalicelluloses existent.

Ce mécanisme réactionnel est-il transposable à l'action de l'oxyd d'éthylène sur l'alcool polyvinylique ? — C'est-à-dire les observations faites ci-dessus peuvent-elles s'expliquer par l'existence d'un composé d'addition alcool polyvinylique-potasse stable dans un certain domaine de concentration ?

Tout d'abord cette hypothèse rend-elle compte de l'existence d'un maximum de substitution ? Il est possible de supposer que le composé d'addition présumé n'est stable que dans le domaine de concentration correspondant au maximum. Le déplacement de ce maximum en fonction de la concentration d'alcool polyvinylique (fig. 5) peut-il s'expliquer en remarquant que nous portons en abscisse dans la figure 4 la concentration totale en potasse et non celle de la potasse non absorbée par le polymère. Dans ces conditions le titre réel est d'autant plus faible que la concentration en alcool polyvinylique est grande. Par suite le maximum doit bien se déplacer vers les grands titres apparents lorsque la concentration du polymère croît.



En fait une étude plus poussée nous amène à éliminer cette hypothèse : calculons la variation de titre $\Delta\tau$ provoquée par l'introduction d'une masse m d'un polymère P formant avec la potasse un composé d'addition de formule P, xKOH. Cette variation de titre est égale au rapport du nombre de molécules de potasse fixées par P au volume V en litres de la solution. Soit :

$$\Delta\tau = \frac{mx}{MV}.$$

M étant la masse moléculaire du motif du polymère P.

Dans nos expériences le volume était déterminé puisque pour chaque courbe la concentration C du polymère reste constante. Le volume V s'écrit :

$$V = \frac{m}{C} \qquad \text{d'où} \qquad \Delta\tau = \frac{xC}{M}.$$

Puisque nous supposons x invariable dans le domaine de concentration envisagé la variation de titre devrait être proportionnelle à la concentration de l'alcool polyvinylique. Nous devrions donc observer :

— un déplacement du maximum proportionnel à la concentration du polymère. Ceci n'est pas vérifié, la courbe de la figure 5 n'est pas une droite. Les points sont trop dispersés pour que ce désaccord avec la théorie puisse être attribué à des erreurs sur la détermination de l'abscisse du maximum ;

— une largeur constante du maximum puisque pour chaque courbe de la figure 4 la concentration d'alcool polyvinylique et par suite la variation de titre est constante. Ici le désaccord est encore plus flagrant, le domaine de forte substitution s'élargit sans contestation possible.

La forme des courbes de substitution de la figure 4 ne peut donc s'expliquer par l'existence d'un composé d'addition potasse-alcool polyvinylique.

Est-il possible d'expliquer les faits expérimentaux par d'autres hypothèses ? — Si la potasse ne joue pas de rôle catalytique par l'intermédiaire d'un composé d'addition, son influence peut-elle s'expliquer par un accroissement de réactivité de l'oxyde d'éthylène aux *p*H élevés? Dans cette hypothèse la réaction n'aurait lieu que si le titre de la potasse est supérieur à 0,04 N, donc si le *p*H est supérieur à environ 12,6. Les résultats expérimentaux peuvent-ils ainsi s'expliquer?

Existence d'un maximum de substitution. — Nous avons déjà indiqué que la polymérisation de l'oxyde d'éthylène est d'autant plus rapide que le titre de la solution de potasse est plus élevé. Cette réaction consommant la quasi-totalité de l'oxyde d'éthylène, le temps réel de réaction de l'alcool polyvinylique décroît lorsque le *p*H croît. L'existence de ces deux facteurs contraires : augmentation de la réactivité de l'oxyde d'éthylène et diminution du temps de réaction lorsque le *p*H croît, explique l'existence d'un maximum de substitution pour un certain titre de la solution de potasse.

Croissance du maximum de substitution avec la concentration d'alcool polyvinylique. — Remarquons que lorsque la concentration du polymère croît la quantité d'oxyde d'éthylène mise en jeu par molécule d'alcool polyvinylique est inchangée mais sa concentration augmente parallèlement. Un petit calcul nous donne en effet pour cette concentration les valeurs suivantes :

Concentration du polymère . . .	10	40	50	70	1 000
Concentration de l'oxyde d'éthylène .	75	257	282	345	430

les concentrations étant exprimées en grammes par litre. La concentration en oxyde d'éthylène croît d'abord rapidement puis plus lentement, car le volume de la solution d'alcool polyvinylique devient de l'ordre de grandeur du volume d'oxyde d'éthylène ajouté.

Remarquons également que la proportion d'oxhydriles de l'alcool polyvinylique par rapport aux oxhydriles de l'eau de la solution croît

avec la concentration de ce polymère. Il est logique que la fraction d'oxyde d'éthylène qui réagit avec l'alcool polyvinylique soit plus importante.

Ces deux observations expliquent la croissance de la valeur du maximum. Quant à son plafonnement pour de fortes concentrations du polymère il est normal puisque, le maximum correspondant alors à des *p*H élevés, le temps de réaction est plus réduit d'après les remarques faites ci-dessus.

Déplacement du maximum vers les *p*H plus alcalins pour de grandes concentrations d'alcool polyvinylique. — Nous ne pouvons faire que des hypothèses. En particulier il n'est pas interdit de penser que la présence de fortes quantités de polymère abaisse la constante diélectrique du milieu. Tout se passe comme si la réaction se produisait en milieu non aqueux et les *p*H calculés ne correspondent à aucune réalité.

Propriétés et structure des hydroxyéthyloxypolyvinyles — Les propriétés et l'aspect des hydroxyéthyloxypolyvinyles dépendent du degré de substitution. Notons au passage que les hydroxyéthyloxypolyvinyles ne donnent pas de réaction colorée avec l'iode, ce qui permet de les distinguer rapidement de l'alcool polyvinylique. Les composés de bas taux de substitution peuvent provenir, soit d'une réaction en milieu trop alcalin, soit d'une réaction en milieu insuffisamment alcalin, mais ont approximativement les mêmes propriétés. Toutefois ceux de la première catégorie présentent un aspect jaune et dégradé alors que les seconds sont blancs et brillants. Tous ces produits peu substitués se dissolvent à froid dans l'eau à la différence de l'alcool polyvinylique de départ et gonflent énormément dans la pyridine à ébullition. Les composés de hauts taux de substitution (plus de 50 p. 100) sont jaunâtres et résineux. Abandonnés à l'air ils deviennent visqueux par absorption de l'humidité atmosphérique. A la différence des précédents ces polymères sont solubles à chaud dans la pyridine, propriété très intéressante pour la préparation des dérivés. Cette évolution des propriétés est analogue à celle observée sur les hydroxyéthylcelluloses qui toutefois restent insolubles dans la pyridine.

Le brevet de l'I. G. Farben cité au début de ce chapitre (53) indiquant que le polymère obtenu par action de l'oxyde d'éthylène sur l'alcool polyvinylique avait le même aspect que le produit de départ, nous sommes amenés à penser que les expérimentateurs n'avaient observé que de bas taux de substitution.

Nous avons tenté d'effectuer une étude physico-chimique de la structure des hydroxyéthyloxypolyvinyles. Quelle est l'influence de la substitution sur la cristallinité du polymère ? Doit-on comme dans

le cas de la cellulose admettre *a priori* que la réaction a lieu suivant le schéma :

$$n\left|-\mathrm{OH}+n\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}\right. \rightarrow n\left|-\mathrm{O}-\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2OH}\right.$$

et non :

$$\left|-\mathrm{OH}+n\mathrm{CH_2}-\mathrm{CH_2}\right. \rightarrow \left|-\mathrm{O(CH_2}-\mathrm{CH_2O)}_n-\mathrm{H}.\right.$$

Il n'y a aucune raison de supposer que l'oxhydrile du groupement hydroxyéthyle fixé n'a pas la même réactivité que les fonctions alcool de l'alcool polyvinylique. Il importe de vérifier que le nombre de fonctions alcool primaire est bien égal au taux de substitution.

Etude de la structure par les méthodes chimiques.

Oxydation des fonctions alcool primaire. — Nous avons oxydé dans les mêmes conditions (par un poids égal de permanganate de potassium en solution légèrement alcaline à température ambiante durant une semaine) l'alcool polyvinylique et l'hydroxyéthyloxypolyvinyle, espérant que seules les fonctions alcool primaire de ce dernier fourniraient des groupes carboxyliques.

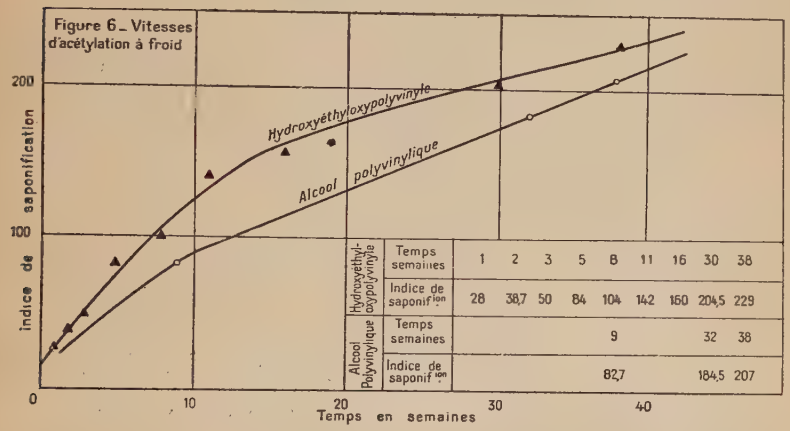
En fait il n'en est pas ainsi et nous avons obtenu dans tous les cas une résine soluble dans l'eau froide, très hygroscopique, dont la solution très peu visqueuse présente une légère acidité correspondant à un *p*K d'environ 3,5, différant nettement de ceux de l'acide oxalique 1,2 et 4.2 et de l'acide acétique 4,8. Des purifications répétées n'éliminent pas cette acidité.

Nous concluons donc que l'oxydation permanganique conduit, aussi bien dans le cas de l'alcool polyvinylique que de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle, à une coupure de la chaîne avec production de groupes carboxyliques.

Vitesse d'acétylation comparée par l'acide acétique à froid. — Il est bien connu que les vitesses d'acétylation des alcools primaires et secondaires diffèrent notablement. De plus P. Fournier (16) a signalé que l'hydroxyéthylcellulose était acétylée à froid par l'acide acétique alors que la cellulose reste inaltérée.

Nous avons étudié l'acétylation de l'alcool polyvinylique et de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle par une solution à 60 p. 100 d'acide acétique cristallisable en milieu homogène. L'indice de saponification est déterminé à des intervalles de temps croissants. La figure 6 reproduit la courbe correspondante cependant que les résultats figurent dans le tableau accolé.

Nous constatons que les vitesses d'acétylation sont du même ordre de grandeur. Il convient de remarquer que les vitesses diffèrent en réalité plus que cela n'apparaît sur les courbes de la figure 6. En effet les indices de saponification se réfèrent à 1 g de matière et les oxhydriles sont plus nombreux à masse égale dans l'alcool polyvinylique que dans l'hydroxyéthyloxypolyvinyle. Ceci du reste explique que la courbe relative à l'alcool polyvinylique se rapproche



Hydroxyéthyloxypolyvinyle	Temps semaines	1	2	3	5	8	11	16	30	38
	Indice de saponif^{ion}	28	38,7	50	84	104	142	160	204,5	229
Alcool Polyvinylique	Temps semaines					9			32	38
	Indice de saponif^{ion}					82,7			184,5	207

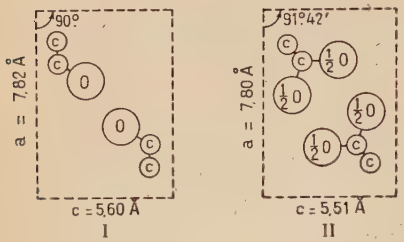
à la longue de celle de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle. Quoi qu'il en soit, cette méthode ne nous permet pas de connaître le nombre de fonctions alcool primaire et ne répond pas au but proposé.

Methodes physiques. — *Spectre infrarouge.* — D'après Colthup (54) il est possible de distinguer les alcools primaires et secondaires dans la région de fréquence 1 000 à 1 150 cm^{-1} (longueur d'onde 8,7 à 10 μ). Nous pouvons espérer ainsi mesurer approximativement le rapport des quantités d'oxhydriles primaires et secondaires dans l'hydroxyéthyloxypolyvinyle.

En fait ce dosage s'est révélé impossible pour des raisons purement expérimentales. La courbe d'absorption de l'alcool polyvinylique dont celle de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle diffère assez peu, présente une très grosse absorption au-dessous de 1 450 cm^{-1} (c'est-à-dire au-dessus de 6,9 μ). L'étude de cette région nécessite l'utilisation de films extrêmement minces, films que nous n'avons pu réaliser de façon satisfaisante par suite de l'hygroscopicité du polymère.

Clichés de diffraction rayons X. — L'étude comparée des clichés de diffraction rayons X de l'alcool polyvinylique et de l'hydroxyéthyl-

oxypolyvinyle doit nous permettre de déterminer si l'introduction de groupes hydroxyéthyle provoque une déformation de la maille cristalline. La structure de l'alcool polyvinylique a été étudiée par Rose C. L. Mooney (55) et plus récemment par C. W. Bunn (56) à partir de diagrammes de fibre. Ces deux auteurs concluent à une maille cristalline sensiblement identique. Leurs résultats diffèrent surtout par la position des atomes à l'intérieur de la maille, en particulier l'orientation du plan de la chaîne (fig. 7).



Structure de la maille d'alcool polyvinylique projetée perpendiculairement à l'axe de la chaîne I. d'après Mooney II. d'après Bunn (2 positions possibles également probables pour l'oxhydrile). H non représentés

Figure 7

Nous avons effectué les clichés de diffraction de films d'alcool polyvinylique et d'hydroxyéthyloxypolyvinyle pour la radiation K_α du cuivre. Les anneaux obtenus sont décrits dans le tableau VI. Nous remarquons qu'il n'apparaît aucun nouvel anneau sur le cliché d'hydroxyéthyloxypolyvinyle et qu'il y a renversement du rapport des intensités correspondant aux plans 100 et 101.

Discussion sur la structure des hydroxyéthyloxypolyvinyles. — Parmi toutes les méthodes décrites précédemment seule l'étude aux rayons X jointe à quelques observations d'ordre chimique nous permet de discuter la validité de quelques hypothèses sur la structure de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle.

Première hypothèse : le groupe hydroxyéthyle se loge dans les espaces libres de la maille d'alcool polyvinylique. — Ceci est suggéré par le fait que les distances réticulaires 100 et 101 sont conservées. Comme d'autre part la distance 010 selon l'axe de la chaîne ne peut varier sensiblement, la maille demeure approximativement la même. Cette hypothèse doit à l'examen être rejetée car même pour des composés à 80 p. 100 de substitution la densité du polymère reste approximativement celle de l'alcool polyvinylique.

Seconde hypothèse : l'oxyde d'éthylène se fixe sous forme de longues chaînes de formules :

$$-O(CH_2CHO-)_nH$$

attachées à quelques oxhydriles de l'alcool polyvinylique. Cette

hypothèse doit être également abandonnée car elle ne saurait expliquer ni l'abaissement considérable de cristallinité observé, ni le renversement du rapport d'intensité des plans 100 et 101.

TABLEAU VI

Dépouillement des clichés de diffraction X.

Polymère	Anneaux observés	tg 2θ trouvé	tg 2θ théorique	d en Å	Indice de d
Alcool polyvinylique	Moyen, flou.	0,193	0,200	7,80	100
	Très marqué et très fin.	0,346	0,348	4,55	101
	Faible et fin.	0,404	0,409	3,90	200
	Faible et fin.	0,845	0,868	2,20	111
Hydroxyéthyl. oxypolyvinyle	Très marqué et flou.	0,193	0,200	9,80	100
	Marqué et flou.	0,346	0,348	4,55	101

D'autres motifs militent également contre cette formule. Nous n'avons pas observé de substitution supérieure à 100 p. 100 et la répétition de l'action de l'oxyde d'éthylène n'accroît pas sensiblement la substitution. Il semble donc que les oxhydriles des groupes hydroxyéthyles soient moins réactifs vis-à-vis de l'oxyde d'éthylène que les fonctions alcool de la chaîne polyvinylique ce qui diminue la probabilité de longues chaînes. Enfin nous verrons lors de l'étude comparée des phtalates de polyvinyle et d'hydroxyéthyloxypolyvinyle que la différence importante des taux limites d'estérification permet de conclure à une modification de propriétés d'un grand nombre d'oxhydriles de la chaîne.

TROISIÈME HYPOTHÈSE : L'OXYDE D'ÉTHYLÈNE NE RÉAGIT QUE POUR FORMER DES GROUPES HYDROXYÉTHYLES (OU DES CHAÎNES TRÈS COURTES). — La structure du polymère est totalement bouleversée et le cliché de diffraction obtenu est la superposition du cliché normal des motifs d'alcool polyvinylique subsistants et du cliché propre des motifs hydroxyéthyloxypolyvinyle.

Cette hypothèse peut expliquer les faits si l'on admet que l'introduction de groupes hydroxyéthyliques rend la structure en partie amorphe, seule la période correspondant à la distance 100 n'étant pas bouleversée.

Conclusion de l'étude des hydroxyéthyloxypolyvinyles. — L'oxyde d'éthylène se fixe sur l'alcool polyvinylique en milieu alcalin. Cette

addition pour des raisons inconnues semble s'effectuer à raison de un groupe hydroxyéthyle par fonction alcool et ne pas se développer en chaînes latérales.

— Il ne semble pas que dans les conditions étudiées, la réaction nécessite l'intermédiaire d'un composé d'addition de la base et de l'alcool polyvinylique.

— L'hydroxyéthyloxypolyvinyle est peu cristallin. La distance 100 de la maille d'alcool polyvinylique est conservée.

IV. — Etude des dérivés de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle.

Intérêt de l'étude des propriétés chimiques de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle. — L'introduction de fonctions alcool primaire dans l'alcool polyvinylique nous permet de mettre en évidence l'influence de cette fonction sur les propriétés d'une macromolécule. Il suffit pour cela de comparer la réactivité et les caractéristiques de dérivés homologues de l'alcool polyvinylique et de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle. Rappelons qu'une étude analogue a déjà été effectuée sur la cellulose par P. Fournier (15) qui étudie la préparation et les propriétés des dérivés de l'hydroxyéthylcellulose.

Nous avons comparé dans cet esprit la préparation et les propriétés de deux esters de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle : l'acétate et le paratoluènesulfonate. Les parties suivantes traiteront de la comparaison de l'action de l'acide monochloracétique et de l'anhydride phtalique sur l'alcool polyvinylique et l'hydroxyéthyloxypolyvinyle.

Acétate d'hydroxyéthyloxypolyvinyle. — L'acétate de polyvinyle étant parfaitement connu et d'autre part une étude déjà décrite ayant comparé les vitesses d'acétylation de l'alcool polyvinylique et de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle (voir p. 30), nous nous bornerons à décrire la préparation et les propriétés de l'acétate d'hydroxyéthyloxypolyvinyle.

Technique expérimentale. — Une molécule-gramme (environ 80 g pour un polymère à 80 p. 100 de substitution) d'hydroxyéthyloxypolyvinyle est dissoute dans 1 litre de pyridine par agitation 1 heure à 100°. Cinq molécules-grammes (soit 510 g) d'anhydride acétique sont alors ajoutées et le mélange est chauffé avec forte agitation durant 1 heure et demie. La réaction est stoppée par précipitation dans l'eau. L'acétate obtenu qui est acétylé à 100 p. 100 peut être purifié par dissolution à froid dans l'acétone et reprécipitation dans l'eau.

L'acétylation de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle permet la mesure du degré de substitution en hydroxyéthyles. Nous avons pu constater en effet que le palier d'acétylation totale est atteint au bout de 1 heure

et demie de réaction en phase homogène. La mesure de la quantité de potasse absorbée par saponification d'un poids connu de polymère permet la détermination de la masse moléculaire moyenne M du motif de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle utilisé. Nous avons en effet :

$$M = \frac{m}{n.\tau} - 42 \qquad \text{et} \qquad x = \frac{M - 44}{44}$$

où n est le nombre de centimètres cubes d'acide de titre τ équivalent à la potasse absorbée,
m la masse d'acétate saponifiée en milligrammes,
x le degré de substitution de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle.

Dans ces conditions nous avons trouvé que les degrés de substitution déduits des pesées du polymère formé étaient légèrement trop élevés. Ceci est attribuable à de petites quantités d'acétone (milieu précipitant) qui sont retenues par le polymère même après séjour prolongé sous vide. Nos considérations déduites de la variation du taux de substitution déterminé par pesée demeurent valables, les chiffres trouvés restant comparables entre eux.

L'acétate d'hydroxyéthyloxypolyvinyle est un polymère blanc-jaunâtre, soluble dans tous les solvants sauf l'eau, l'éther et l'éther de pétrole. Ces caractères de solubilité sont également ceux de l'acétate de polyvinyle.

Paratoluènesulfonate d'hydroxyéthyloxypolyvinyle. — Nous avons préparé l'ester paratoluènesulfonique de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle dans les mêmes conditions que le paratoluènesulfonate de polyvinyle, c'est-à-dire par action du paratoluènesulfochlorure en présence de pyridine. Remarquons que la réaction s'effectue cette fois en phase homogène. Les résultats diffèrent selon le taux d'hydroxyéthyle du polymère de départ :

— ***à partir d'un hydroxyéthyloxypolyvinyle*** dont 25 p. 100 des fonctions alcool sont primaires, polymère qui n'est du reste pas complètement soluble dans la pyridine, le degré d'estérification est fonction des conditions de la réaction. A 56° au bout de 1 heure et demie de contact, 37 p. 100 environ des oxhydriles (au lieu de 31,5 p. 100 dans le cas de l'alcool polyvinylique) sont estérifiés. A température ambiante l'estérification atteint le taux de 68 p. 100 en 18 heures alors qu'après 10 jours de réaction il ne dépassait pas 45 p. 100 pour l'alcool polyvinylique.

L'ester obtenu est analogue au paratoluènesulfonate de polyvinyle quoique légèrement plus jaune. Il a les mêmes solvants. Il présente par contre une instabilité accrue. Les dérivés les moins substitués sont les plus fragiles et se décomposent lentement à la température

ordinaire. Quant à l'ester à 68 p. 100 de groupes tosyle, stable à la température ambiante il est décomposé en 24 heures à 50°.

— ***à partir d'un hydroxyéthyloxypolyvinyle*** dont 80 p. 100 des fonctions alcool sont primaires, l'ester obtenu est tellement instable qu'il est impossible à séparer. Il réagit en effet sur l'eau de précipitation et s'y dissout au bout de quelques heures. Le phénomène doit consister en une hydrolyse catalysée par la pyridine. Nous avons en effet constaté que cette dissolution, rapide dans l'eau renfermant de la pyridine (c'est le cas de l'eau de précipitation), est très lente dans l'eau distillée et pratiquement nulle dans l'eau légèrement acidulée. Cette hydrolyse ne nous a pas permis d'effectuer une étude cinétique de l'action du paratoluènesulfochlorure sur l'hydroxyéthyloxypolyvinyle analogue à celle que nous avons réalisée dans le cas de l'alcool polyvinylique. En effet elle subsiste même par précipitation en milieu chlorhydrique car la pyridine reste incluse dans le polymère et n'est que lentement neutralisée par l'acide.

Nous avons pu toutefois séparer le polymère avant sa décomposition. Il est soluble dans l'acétone et l'éthanol et précipite dans l'éther. Préparé à 56° avec un temps de réaction de 3/4 d'heure, il renferme déjà de faibles quantités d'azote. Il semble donc que la formation de sel quaternaire avec la pyridine est également considérablement accélérée. Cette coïncidence peut s'expliquer si l'on suppose que la réaction d'hydrolyse a lieu par l'intermédiaire du sel quaternaire de pyridinium, ce mécanisme expliquant de plus l'action catalytique de la pyridine :

$$\left|-O-CH_2CH_2-NC_5H_5-OTs \xrightarrow{+H_2O}\right| -O-CH_2CH_2OH + TsOH.NC_5H_5.$$

Alors que la réaction d'estérification de l'alcool polyvinylique par le paratoluènesulfochlorure n'a lieu que dans la pyridine, nous avons pu estérifier l'hydroxyéthyloxypolyvinyle dans un mélange acétone-pyridine à 20 p. 100 de pyridine. Mais la tosylation demeure faible et il est très difficile d'éliminer l'excès de paratoluènesulfochlorure, celui-ci n'étant plus détruit lors de la précipitation par l'eau.

Réactions de substitution du paratoluènesulfonate d'hydroxyéthyloxypolyvinyle. — Pour les raisons exposées ci-dessus, nous n'avons étudié que les dérivés de l'ester préparé à froid à partir d'un hydroxyéthyloxypolyvinyle à 25 p. 100 de fonctions alcool primaire puisque seul ce polymère pouvait être préparé, purifié et conservé sans décomposition.

Nous avons étudié sur ce produit plusieurs réactions de double décomposition et de substitution. Notre but était d'observer si les théories développées pour les hexoses et la cellulose y trouvaient leur

confirmation. Rappelons que d'après ces conclusions (l'exposé complet en a déjà été fait au début du chapitre II) l'ammoniac et les amines ne peuvent réagir que s'il existe deux oxhydriles placés en α cependant que la double décomposition n'a lieu que pour les esters d'oxhydriles primaires. Par conséquent dans le cas présent l'ammoniac et les amines ne devraient pas se fixer cependant que les réactions de double décomposition seraient beaucoup plus complètes. Ayant déjà observé la fixation de la pyridine lors de la préparation, nous nous sommes contentés d'étudier d'une part l'action de l'ammoniac, d'autre part les réactions de double décomposition qui restaient très partielles dans le cas du paratoluènesulfonate de polyvinyle (halogénures en l'absence de pyridine).

L'action d'une solution ammoniacale à 100° en tube scellé conduit à un polymère insoluble dans tous les solvants, partiellement saponifié et ne renfermant pas d'azote fixé. De même l'action de l'iodure de potassium ou de l'iodure de calcium en solution acétonique fournit un polymère insoluble dans tous les solvants, difficile à purifier, ce qui ne permet pas d'attribuer la présence de traces d'iode à une fixation chimique.

Nous avons pu vérifier que cette insolubilisation se produit dans les mêmes conditions en l'absence d'halogénures. Elle est donc provoquée par l'élévation de température qui entraîne probablement la formation de ponts éther-oxyde entre les chaînes. Ceci confirme la fragilité du paratoluènesulfonate d'hydroxyéthyloxypolyvinyle, fragilité que nous avions déjà constatée lors de sa préparation.

Concluons que tout comme le dérivé similaire de l'alcool polyvinylique, le paratoluènesulfonate d'hydroxyéthyloxypolyvinyle ne forme pas de dérivé aminé par action de l'ammoniac. Il présente une très grande sensibilité à la chaleur qui au cours de l'action des halogénures l'insolubilise par formation de ponts.

Conclusions. — Les dérivés de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle étudiés jusqu'ici présentent à peu près les mêmes propriétés que les dérivés similaires de l'alcool polyvinylique. Toutefois il convient de noter :

— qu'ils semblent se former avec une plus grande vitesse de réaction. Il reste à savoir dans quelle mesure ce phénomène n'est pas attribuable au caractère homogène du milieu réactionnel ;

— que le paratoluènesulfonate est beaucoup plus instable que l'ester correspondant de l'alcool polyvinylique. Remarquons que les dérivés obtenus par substitution à partir du paratoluènesulfonate d'hydroxyéthylcellulose sont également insolubles d'après P. Fournier (16) à la différence des dérivés du paratoluènesulfonate de cellulose.

Afin de compléter le parallèle hydroxyéthyloxypolyvinyle-alcool

polyvinylique ainsi que la comparaison alcool polyvinylique-cellulose, il nous a semblé intéressant d'étudier :

— l'action de l'acide monochloracétique sur l'alcool polyvinylique et l'hydroxyéthyloxypolyvinyle, action qui conduit dans le cas de la cellulose aux carboxyméthylcelluloses.

— l'action de l'anhydride phtalique sur l'alcool polyvinylique et l'hydroxyéthyloxypolyvinyle.

Ces études constituent le sujet des chapitres V et VI.

V. — Action de l'acide monochloracétique sur l'alcool polyvinylique et l'hydroxyéthyloxypolyvinyle.

Généralités et étude bibliographique. — L'acide monochloracétique réagit sur la cellulose en milieu fortement alcalin pour donner un acide cellulose-glycolique connu sous le nom commercial de carboxyméthylcellulose (57) (58) (59) (60) (61). La réaction s'écrit :

$$|\!-\mathrm{OH.HONa} + \mathrm{ClCH_2COONa} \rightarrow |\!-\mathrm{OCH_2COONa} + \mathrm{ClNa} + \mathrm{H_2O}.$$

Elle fait donc intervenir selon la théorie communément adoptée un intermédiaire qui est l'alcali-cellulose. Du reste le prétraitement est analogue à celui effectué pour la préparation des hydroxyéthylcelluloses c'est-à-dire trempage dans une solution de soude concentrée et pressage.

Il ne semble pas que par cette méthode on puisse aller au delà du dérivé monosubstitué, les produits commerciaux ayant un degré de substitution de 0,70 à 0,80. Par contre il convient de remarquer qu'à partir de l'acétate de cellulose, le diéther peut être préparé par saponification et éthérification simultanées (62). Il est possible que cette différence de comportement soit attribuable au bloquage différent des oxhydriles dans la cellulose et l'acétate de cellulose.

Nous avons jugé intéressant d'étudier l'action de l'acide monochloracétique sur les polyalcools polyvinyliques pour les raisons suivantes :

— possibilité de confirmer le rôle de l'alcali-cellulose,

— possibilité de vérifier si le degré de substitution limite observé pour la cellulose est dû à l'existence d'une seule fonction alcool primaire,

— moyen de comparer les réactivités de l'alcool polyvinylique et de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle.

Résultats expérimentaux. — Nous avons étudié l'action de l'acide monochloracétique sur l'alcool polyvinylique et l'hydroxyéthyloxy-

polyvinyle. Nous avons tenté d'effectuer la réaction en milieux neutre, pyridinique, fortement alcalin (puisque la cellulose réagit dans ces conditions) ou faiblement alcalin (puisque l'hydroxyéthyloxypolyvinyle se prépare dans ce milieu).

Dans tous les cas nous n'avons pu mettre en évidence aucune réaction de substitution. Le polymère obtenu ne présente pas de caractère acide et garde toutes les caractéristiques du produit de départ. En présence de soude il y a libération d'ions chlorure mais ceux-ci ne constituent aucunement l'indice de l'existence de la réaction. En effet (63) l'eau à 100° et les alcalis à froid réagissent sur l'acide monochloracétique en formant l'acide glycolique et en libérant l'acide chlorhydrique.

Conclusions. — Il serait hasardeux de conclure de façon absolue à l'impossibilité de la réaction. Mais nous pouvons dire que dans les conditions de préparation de la carboxyméthylcellulose, l'alcool polyvinylique et l'hydroxyéthyloxypolyvinyle restent inaltérés.

Cette différence de comportement nous permet quelques conclusions :

— le caractère primaire ou secondaire de l'alcool ne semble pas avoir grosse influence sur la réactivité du polymère. Du reste nous avons déjà vu que les vitesses d'acétylation de l'alcool polyvinylique et de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle sont du même ordre de grandeur. Il ne semble donc pas que la monosubstitution observée comme limite pour la cellulose ait pour origine l'existence d'une seule fonction alcool primaire. Nous aurons par la suite l'occasion de confirmer cette conclusion qui peut paraître prématurée ;

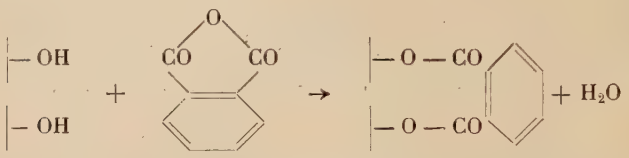
— que cette non-réactivité de l'acide monochloracétique avec les poly alcools vinyliques appuie nos présomptions suivant lesquelles il n'existe pas de composés d'addition de l'alcali et du polymère comparables aux alcali-celluloses dans le domaine de concentration étudié, ou encore que ces « alcali-polyvinyles » ne participent pas à la réaction ;

— que la monosubstitution limite pour la cellulose doit avoir pour origine la non-existence d'une alcali-cellulose comportant plus d'une molécule de soude par groupe celloglucane, ce phénomène étant lui-même conditionné par un bloquage interne de deux oxhydriles sur trois et non par l'existence d'une seule fonction alcool primaire. Ceci explique en effet que la préparation des carboxyméthylcelluloses à partir d'acétate de cellulose (62) permette d'obtenir une substitution supérieure à deux. La saponification et l'éthérification étant simultanées, il ne saurait y avoir de bloquage des oxhydriles diminuant leur réactivité.

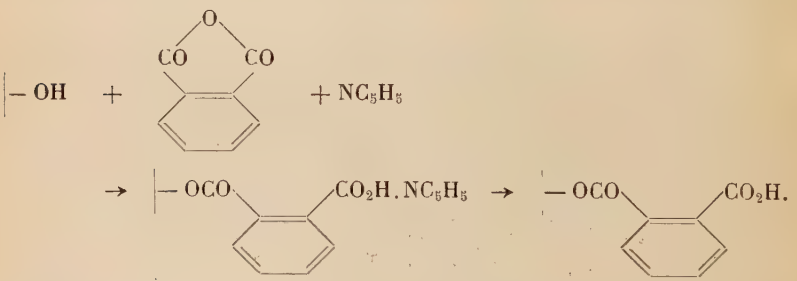
VI. — Phtalates d'alcool polyvinylique et d'hydroxyéthyloxypolyvinyle.

Introduction et étude bibliographique. — L'action du paratoluènesulfochlorure sur l'alcool polyvinylique et l'hydroxyéthyloxypolyvinyle ne nous ayant pas permis de comparer de manière rigoureuse la réactivité de ces deux polyalcools, nous avons étudié la réaction d'estérification par l'anhydride phtalique, réaction qui fait l'objet d'un certain nombre de travaux dans le cas de la cellulose.

Le comportement de la réaction est différent selon les solvants utilisés. En présence d'un solvant inerte (acide acétique, phtalate d'éthyle, dioxane...) (64) (65) (66) le dérivé obtenu a un très bas taux d'estérification et ne présente pas de caractère acide, ce qui correspond à une réaction du type :



par contre, en présence de pyridine, G. Champetier et F. Appel (67) ont obtenu un triphtalate acide de cellulose à partir du sel de pyridinium obtenu dans la réaction :



En ce qui concerne l'alcool polyvinylique, quelques brevets dont le premier remonte à 1940 (68) (69) (70) décrivent la préparation en présence de pyridine d'un phtalate acide comportant jusqu'à 68 p. 100 de groupes phtaloyle. Enfin l'action de l'anhydride phtalique en l'absence de pyridine a fait l'objet d'une étude (71). Elle conduit comme dans le cas de la cellulose à des taux de substitution beaucoup moins élevés.

Nous avons procédé à l'étude comparée de la préparation des phtalates acides de polyvinyle et d'hydroxyéthyloxypolyvinyle dans le

but de mettre en évidence les différences de vitesse de réaction et de propriétés.

Techniques expérimentales. — Nous avons préparé les phtalates acides d'alcool polyvinylique et d'hydroxyéthyloxypolyvinyle suivant la méthode employée par G. Champetier et F. Appel (67) pour le phtalate de cellulose et par P. Fournier (16) pour le phtalate d'hydroxyéthylcellulose, c'est-à-dire action de l'anhydride phtalique en milieu pyridinique.

Phtalate acide d'alcool polyvinylique. — 10 g d'alcool polyvinylique sont prétraités par agitation 1 heure au bain-marie à 100° avec 100 cm³ de pyridine anhydre. Au polymère gonflé est alors ajouté une solution de 34 g d'anhydride phtalique (soit la quantité théorique correspondant à la réaction d'un seul groupe acide) dans 150 cm³ de pyridine. Lors de l'étude cinétique décrite plus loin, cette solution était portée préalablement à la température du bain-marie.

Au bout de 1 heure de réaction à 100° avec agitation, l'alcool est à peu près complètement dissous. Lorsque le temps de réaction est jugé suffisant (voir étude cinétique), le collodion est refroidi et précipité dans une grande quantité d'éthanol. Le phtalate de polyvinyle et de pyridinium retenant des quantités importantes de pyridine est ainsi séparé. Ce polymère est dissous dans une solution aqueuse à 10 p. 100 de pyridine et reprécipité sous forme de phtalate acide de polyvinyle par addition d'une solution semi-normale d'acide chlorhydrique jusqu'à *p*H acide. Après 1/4 d'heure d'agitation avec la solution acide, le polymère est séparé, lavé à l'eau légèrement acide, puis à l'eau distillée.

Phtalate acide d'hydroxyéthyloxypolyvinyle. — Les hydroxyéthyloxypolyvinyles de taux de substitution suffisamment élevé étant solubles dans la pyridine, le prétraitement fournit une solution pyridinique du polymère. L'anhydride phtalique est ajouté en proportion à peu près théorique, soit 25 g dissous dans 100 cm³ de pyridine pour 10 g d'hydroxyéthyloxypolyvinyle à 79 p. 100 environ de substitution. La réaction est plus rapide qu'avec l'alcool polyvinylique (voir ci-dessous l'étude cinétique). Le phtalate acide d'hydroxyéthyloxypolyvinyle est séparé et purifié comme le phtalate acide de polyvinyle.

Propriétés des phtalates acides de polyvinyle et d'hydroxyéthyloxypolyvinyle. — Les phtalates acides de polyvinyle et d'hydroxyéthyloxypolyvinyle se présentent sous un aspect différent selon le degré d'estérification. Le phtalate acide de polyvinyle normalement résis-

neux devient poudreux pour des taux de substitution compris entre 0,40 et 0,55. Par contre le phtalate acide d'hydroxyéthyloxypolyvinyle est résineux pour des taux de substitution inférieurs à 0,70 et poudreux pour des taux supérieurs à 0,70. Ces résultats peuvent s'interpréter en faisant correspondre, d'une part la haute cristallinité et l'aspect résineux, d'autre part la structure amorphe et l'allure poudreuse. L'introduction des groupes phtalate dans le réseau de l'alcool polyvinylique provoque des distorsions entraînant une structure amorphe. Pour une haute substitution, la cristallinité réapparaît, le nouveau réseau étant celui d'un polyphtalate de vinyle. Dans le cas de l'hydroxyéthyloxy polyvinyle, il est possible que l'apparition d'une structure régulière soit retardée par la présence des motifs d'alcool polyvinylique non hydroxyéthylés. A l'appui de cette interprétation nous pouvons remarquer que l'alcool polyvinylique qui est très cristallin reprécipite toujours d'un solvant sous forme de blocs résineux.

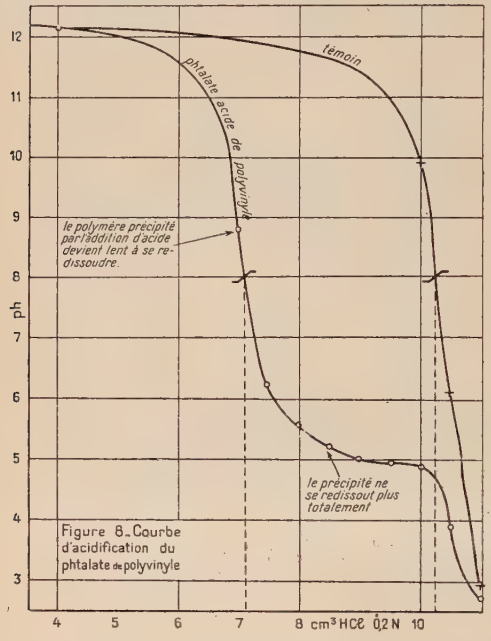


Figure 8. Courbe d'acidification du phtalate de polyvinyle

Le degré d'estérification est obtenu aisément par saponification avec la potasse alcoolique. Les groupes acides peuvent être dosés par dissolution dans la potasse diluée à froid, puis dosage de l'excès de potasse en présence de phénolphtaléine. Nous avons trouvé que l'indice d'acide est toujours à peu près égal à la moitié de l'indice de saponification. Ceci démontre que nous avons bien affaire à des phtalates acides. La courbe d'acidification du sel de potassium des phtalates acides de polyvinyle ou d'hydroxyéthyloxypolyvinyle (fig. 8) présente en effet une partie très inclinée avant l'apparition du précipité de phtalate acide. Cette courbe appelle quelques remarques :

a) Le précipité de phtalate acide apparaît dès *p*H 9 mais se redissout à peu près totalement par agitation.

b) Le précipité ne devient permanent qu'à partir de *p*H 5 lorsque à peu près la moitié des groupes phtalates acides ont été libérés. Ceci

montre qu'un polymère dont la moitié des groupes phtalate sont sous forme de sel de potassium et l'autre moitié sous forme de groupe acide est encore soluble dans l'eau.

c) La courbe d'acidification devrait présenter un angle vif avant le palier de précipitation. L'absorption de l'acide par le polymère en solution fait disparaître cet angle vif en donnant à la courbe une similitude avec la courbe de libération d'un acide faible. Cette similitude disparaît lorsque le précipité de phtalate acide devient permanent.

d) L'ordonnée du palier de précipitation est approximativement constante quel que soit le degré d'estérification et se situe entre les *p*H 4,5 et 5. Cette indépendance montre qu'au delà d'un certain minimum, la proportion de groupes substituants sur un polymère n'influe plus notablement sur les propriétés. Nous remarquons de plus que ces valeurs sont voisines du *p*K de la deuxième acidité de l'acide phtalique (5,1). Nous pouvons en déduire que la chaîne polyhydroxylée se comporte comme n'importe quel alcool ayant estérifié une seule fonction de l'acide phtalique.

e) Nous observons après le palier de précipitation une chute du *p*H avant la neutralisation théorique de toute la potasse. Un phénomène analogue est observé au cours de la précipitation des hydroxydes métalliques par les bases. Il signifie que le polymère retient même en milieu acide une petite quantité de potassium sous forme de phtalate de potassium par suite probablement de la lenteur de la libération des derniers groupes acide.

Les phtalates acides de polyvinyle et d'hydroxyéthyloxypolyvinyle forment des sels avec les bases. Les sels de calcium et de baryum de phtalate acide de polyvinyle dont le degré de substitution est suffisamment élevé sont très peu solubles dans l'eau alors que les sels correspondants des phtalates acides d'hydroxyéthyloxypolyvinyle sont tous solubles.

Les phtalates acides d'hydroxyéthyloxypolyvinyle et de polyvinyle sont solubles à froid dans les bases organiques et minérales, l'acétone et le dioxane, à chaud dans l'éthanol et le glycol. Ils gonflent dans le benzène et surtout le chloroforme.

Etude cinétique. — Nous avons comparé les vitesses de réaction de l'alcool polyvinylique et de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle avec l'anhydride phtalique ainsi que les limites d'estérification afin de pouvoir dégager le rôle des fonctions alcool primaire et du caractère hétérogène de la réaction.

La figure 9 représente la variation du degré d'estérification en fonction du temps de réaction pour les phtalates acides préparés dans les conditions indiquées ci-dessus, soit à partir d'alcool polyvinylique,

soit à partir d'hydroxyéthyloxypolyvinyle à 80 p. 100 environ de fonctions alcool primaire.

Nous pouvons faire deux remarques :

— l'hétérogénéité du milieu réactionnel dans le cas de l'alcool polyvinylique peut expliquer la moindre vitesse d'estérification en début de réaction ;

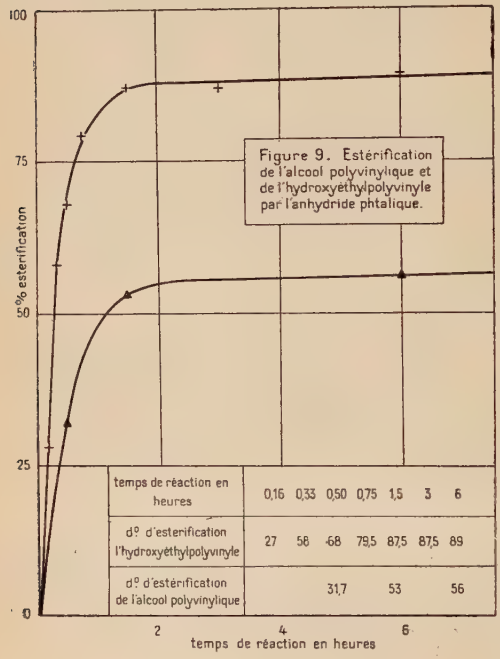


Figure 9. Estérification de l'alcool polyvinylique et de l'hydroxyéthylpolyvinyle par l'anhydride phtalique.

temps de réaction en heures	0,16	0,33	0,50	0,75	1,5	3	6
d° d'estérification l'hydroxyéthylpolyvinyle	27	56	68	79,5	87,5	87,5	89
d° d'estérification de l'alcool polyvinylique			31,7		53		56

— mais elle ne saurait expliquer la différence de limite observée. Nous sommes donc conduits à admettre que les oxhydriles de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle sont plus réactifs. Ceci peut être attribué à leur nature primaire, mais surtout au fait qu'ils sont dégagés de la chaîne. Or le groupe phtalate étant relativement encombrant, on conçoit que ce dégagement des oxhydriles puisse modifier le degré d'estérification limite.

Signalons que l'indice de saponification n'est jamais rigoureusement égal au double de l'indice d'acide. En particulier pour de hauts degrés de substitution il est systématiquement supérieur. Ceci peut s'interpréter par la présence de phtalate de polyvinyle (deux oxhydriles estérifiés par une molécule d'acide) ou plutôt par la non-libération de tous les groupes acide lors de la préparation.

Conclusion. — L'étude des phtalates de polyvinyle et d'hydroxyéthyloxypolyvinyle met en évidence les caractères chimiques apportés par les groupes hydroxyéthyle, ce sont :

— une plus grande affinité pour l'eau (pas de sels insolubles) ;

— une réactivité plus grande, ce que nous avions déjà constaté lors de la préparation des paratoluènesulfonates (sans pouvoir alors assu-

rer que cette réactivité n'était pas due seulement au caractère homogène de la réaction).

Remarquons que P. Fournier avait déjà mis ces caractères en évidence dans le cas de l'hydroxyéthylcellulose bien que la cellulose possède déjà des fonctions alcool primaire. Ceci nous amène à penser que les propriétés des dérivés hydroxyéthylés proviennent non pas du caractère primaire des oxhydriles, mais du fait qu'ils sont dégagés de la chaîne et non engagés dans les liaisons hydrogène intermoléculaires.

Conclusion générale.

L'objet de ce travail était l'étude de quelques dérivés de l'alcool polyvinylique en vue :

— de développer la connaissance de la chimie de l'alcool polyvinylique ;

— de comparer la réactivité de l'alcool polyvinylique à celle de la cellulose et de mettre ainsi en évidence le rôle du caractère primaire ou secondaire des oxhydriles, celui des liaisons hydrogène et des facteurs structuraux.

Nous avons pu tout d'abord établir les points suivants :

1° La réaction du paratoluènesulfochlorure sur l'alcool polyvinylique en présence de pyridine est très complexe. L'ester paratoluènesulfonique formé réagit :

a) *sur le chlorhydrate de pyridine libéré* dans la réaction en formant des motifs chlorure de polyvinyle. Cette réaction est catalysée par la présence de pyridine, catalyse pouvant s'expliquer par la formation intermédiaire d'un sel quaternaire de pyridinium ;

b) *sur les oxhydriles des motifs alcool polyvinylique* pour former des ponts éther-oxyde internes. Cette réaction est provoquée par l'élévation de température car la décomposition de l'ester par la chaleur s'accompagne également de la formation de ponts éther-oxyde, mais de nature intermoléculaire ;

c) *sur la pyridine* pour former un sel quaternaire de pyridinium.

2° L'action de l'ammoniac sur le paratoluènesulfonate de polyvinyle ne conduit pas à la formation d'une polyvinylamine mais provoque une saponification accompagnée d'une insolubilisation par pontage entre chaînes.

3° L'oxyde d'éthylène réagit sur l'alcool polyvinylique en solution légèrement alcaline pour former l'éther hydroxyéthylique et non des chaînes latérales de polyéther. La réaction ne semble pas nécessiter

l'intermédiaire d'un composé d'addition de la base et de l'alcool polyvinylique. Les dérivés de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle sont analogues à ceux de l'alcool polyvinylique; toutefois, le paratoluènesulfonate d'hydroxyéthyloxypolyvinyle est beaucoup plus fragile et présente une grande tendance à la réticulation.

4° L'acide monochloracétique ne forme d'éther glycolique ni avec l'alcool polyvinylique, ni avec l'hydroxyéthyloxypolyvinyle dans les conditions étudiées.

5° L'action de l'anhydride phtalique sur l'alcool polyvinylique et l'hydroxyéthyloxypolyvinyle permet de mettre en évidence une différence de réactivivité et conduit à la formation de phtalate acide de polyvinyle ou d'hydroxyéthyloxypolyvinyle.

L'ensemble de ces réactions permet de mettre en évidence un comportement différent de la cellulose et de l'alcool polyvinylique dans les cas suivants :

— Fragilité à la chaleur et tendance à la réticulation du paratoluènesulfonate de polyvinyle.

— Réactivité maximum avec l'oxyde d'éthylène pour une concentration en alcali très différente.

— Comportement à l'égard de l'acide monochloracétique.

Ces deux dernières différences peuvent s'expliquer en supposant que l'alcool polyvinylique ne forme pas avec les bases fortes de composés d'addition semblables à l'alcali-cellulose.

Nous avons de plus constaté que :

1° *La théorie de l'amination* des groupes tosyle par l'intermédiaire d'un cycle α époxyde semble vérifiée en ce qui concerne l'action de l'ammoniac mais que les résultats contraires de D. D. Reynolds et W. O. Kenyon pour les amines primaires ou secondaires permettent de douter de la généralité de cette loi. En effet, il est exact que les esters sulfoniques conduisent par saponification non pas aux fonctions alcool mais aux éther-oxyde correspondants, il semble exact que la formation d'un dérivé aminé ne puisse avoir lieu que par action de l'ammoniac ou de l'amine sur ce groupe éther-oxyde, il est vrai que parmi les groupes éther-oxyde les α époxyde soient les plus réactifs, mais il faut remarquer que la position des oxhydriles dans le polymère ne détermine pas absolument le type d'éther-oxyde. C'est ainsi que le paratoluènesulfonate de polyvinyle forme tantôt des époxydes internes, tantôt des ponts oxygène entre chaînes. Par contre l'ester de l'hydroxyéthyloxypolyvinyle où les oxhydriles sont moins voisins a une plus grande tendance à former des ponts intramoléculaires. Il résulte de ces remarques qu'il ne faut pas assimiler l'action énergique de l'ammoniac avec celle plus douce d'une amine primaire ou

secondaire. Cette remarque s'applique non seulement à l'ester polyvinylique, mais aussi à l'ester de la cellulose.

2° *La théorie de Oldham et Rutherford* ne semble pas s'appliquer à des cas autres que celui de la cellulose, en tout cas pas plus à l'alcool polyvinylique qu'à l'hydroxyéthyloxypolyvinyle ou à l'hydroxyéthylcellulose. Il semble bien du reste que les notions d'oxhydrile primaire et secondaire n'aient pas une signification essentielle dans une macromolécule. Il faudrait plutôt parler de fonctions alcool plus ou moins dégagées de la chaîne et plus ou moins engagées dans des liaisons hydrogène inter- ou intramoléculaires. Un polyalcool de structure cristalline devra généralement cette structure à des fortes liaisons hydrogène unissant des fonctions alcool peu dégagées de la chaîne (exemple alcool polyvinylique et cellulose) cependant que la mobilité apportée par des oxhydriles dégagés de la chaîne entraînera une structure plus amorphe (hydroxyéthyloxypolyvinyle, hydroxyéthylcellulose).

BIBLIOGRAPHIE

(1) I. Sakurada, J. Matsuda, S. Matsumoto et T. Chiba. — *J. Soc. Chem. Ind. Japan.*, 1944, **47**, 133.
(2) Anilin Fab. — 1905. D. R. P. 200 334.
(3) Textilwerk Horn A. G. — 1922. D. R. P. 396 926.
(4) I. Sakurada. — *Sc. Pap. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, 1927, **6**, 214.
(5) Sokolova. — *Chem. Ztr.*, 1937, **11**, 319.
(6) Sandoz. — 1929. D. R. P. 521 121.
(7) I. G. Farben Ind. — 1932. U. S. P. 1 833 826.
(8) I. G. Farben Ind. — 1928. B. F. 641 043.
(9) F. B. Cramer et C. B. Purves. — *J. Am. Soc.*, 1939, **61**, 3458.
(10) T. S. Gardner et C. B. Purves. — *J. Am. Soc.*, 1942, **64**, 1539.
(11) J. W. H. Oldham et J. K. Rutherford. — *J. Am. Soc.*, 1932, **54**, 366.
(12) A. L. Bernouilli et H. Stauffer. — *Helv. Chim. Acta*, 1940, **23**, 615 et 627.
(13) K. Hess et R. Pfleger. — *Ann.*, 1933, **507**, 48.
(14) K. Hess et N. Ljubitsch. — *Ann.*, 1933, **507**, 62.
(15) Du Pont de Nemours. — 1936. U. S. P. 2 136 299.
(16) P. Fournier. — *Thèse*, 1949, Paris.
G. Champetier et P. Fournier. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, 695.
(17) E. F. Izard et P. W. Morgan. — *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 616.
(18) D D. Reynolds et W. O. Kenyon. — *J. Am. Soc.*, 1950, **72**, 1584.
(19) A. V. Lourenço. — *Ann. Chim.*, 1863, **67**, 257 (3e série.)
(20) V. Grignard. — *Traité de Chimie Organique*, VI, 278-279.
(21) E. R. Blout et R. Karplus. — *J. Am. Soc.*, 1948, **70**, 862.
(22) P. Karrer et W. Wehrli. — *Helv. Chim. Acta*, 1926, **9**, 591.
(23) P. Karrer et W. Wehrli. — *Z. Angew. Chem.*, 1926, **39**, 1509.

(24) P. Karrer et S. C. Kwong. — *Helv. Chim. Acta*, 1928, **11**, 525.
(25) P. Karrer. — 1926. U. S. P. 1 650 989.
(26) P. Karrer. — 1926. U. S. P. 1 673 627.
(27) P. Karrer. — 1928. B. F. 648 026.
(28) S. Peat et L. F. Wiggins. — *Chem. Soc.*, 1938, 1088 et 1810.
(29) H. Ohle et H. Wilcke. — *Ber.*, 1938, **71B**, 2316.
(30) A. Muller, M. Moricz et G. Verner. — *Ber.*, 1939, **72** *B*, 745.
(31) P. D. Bartlett et L. H. Knox. — *J. Am. Soc.*, 1939, **61**, 3184.
(32) H. S. Isbell. — *Ann. Rev. Biochem.*, 1940, **9**, 65.
(33) T. S. Gardner et C. B. Purves. — *J. Am. Soc.* 1943, **65**, 444.
(34) J. F. Carson et W. D. Maclay. — *J. Am. Soc.*, 1948, **70**, 2220.
(35) P. J. Flory et F. S. Leutner. — *J. Pol. Science*, 1948, 880.
(36) H. Peters. — 1911. U. S. P. 1 008 557.
(37) H. Peters et H. W. Cullum. — 1911. B. F. 432 747.
(38) H. Dreyfus. — 1920. E. P., 166 767.
(39) H. Dreyfus. — 1921. U. S. P., 1 502 379.
(40) L. Lilienfeld. — 1927. Aus. P. 108 139.
(41) L. Lilienfeld. — 1924. E. P. 231 807 et 231 808.
(42) L. Lilienfeld. — 1925. U. S. P. 1 722 927.
(43) Celanese Corp. — 1936. U. S. P. 2 135 128.
(44) L. Lilienfeld. — 1936. B. F. 830 025.
(45) Soc. Chem. Basle. — 1931. B. F. 709 122.
(46) H. Dreyfus. — 1934. U. S. P. 2 055 892 et 2 055 893.
(47) Celanese Corp. — 1937. U. S. P. 2 134 895.
(48) Cell. Holding Ltd. — 1937. B. F. 824 748.
(49) I. G. Farben. — 1930. Can. P. 309 503.
(50) I. G. Farben. — 1929. E. P. 359 618.
(51) A. W. Shorger. — 1930. U. S. P. 1 914 172.
(52) A. W. Shorger et H. J. Shœmaker. — *Ind. Eng. Chem.*, 1937, **29**, 114.
(53) I. G. Farben. — 1930. B. F. 708 236.
(54) N. B. Colthup. — *J. Opt. Soc. Am.*, 1950, **40**, 397.
(55) Rose C. L. Mooney. — *J. Am. Soc.*, 1941, **63**, 2828.
(56) C. W. Bunn. — *Nature*, 1948, **161**, 930.
(57) Deuts. Cell. Fab. — 1918. D. R. P. 332 203.
(58) Deuts. Cell. Fab. — 1918. B. F. 517 817.
(59) J. K. Chowdhury. — *Biochem. Zeit.*, 1924, **148**, 76.
(60) L. Lilienfeld. — 1924. U. S. P. 1 682 292.
(61) F. Höppler. — *Chem. Ztg.*, 1942, **66**, 132.
(62) D. Le Besnerais. — *Thèse*, 1950, Paris.
(63) G. Senter. — *Chem. Soc.*, **91**, 460.
(64) H. A. Levey. — *Ind. Eng. Chem.*, 1920, **12**, 743.
(65) I. C. I. Ltd. — 1929. E. P. 343 873.
Kodak. — 1932. E. P. 410 118.
(66) Du Pont de Nemours. — 1928. B. F. 652 119.
(67) G. Champetier et F. Appel. — *Bull. Soc. Chim.*, 1944, **11**, 136.
(68) Kodak. — 1940. B. F. 864 682.
(69) I. C. I. Ltd. — 1939. U. S. P. 2 282 371.
(70) Kodak. — 1942. U. S. P. 2 379 309.
(71) V. V. Korskak et V. A. Zamyatina. — *Bull. Acad. Sc. U. R. S. S.* Class. Sc. Chim., 1946, 106.

RECHERCHES SUR LA CONSTITUTION DE LA CIRE D'ALFA (*)

Par Louis SAVIDAN

INTRODUCTION

La cire d'alfa (Stipa tenacissima) est un sous-produit des usines de papier d'alfa. On la retrouve dans les déchets de dépoussiérage où se rassemblent les écailles de la cuticule cireuse de la plante. Il nous a semblé intéressant d'en entreprendre l'étude chimique qui, jusqu'ici, n'a été faite que partiellement. Collins (1) en particulier l'a étudiée pour ses constituants acides et hydrocarbonés et a constaté la parenté de ce produit avec la cire de candellila.

Ces travaux, ainsi d'ailleurs que la plupart des recherches sur les cires les plus usuelles (cire d'abeille, de carnauba...), ont été faits à une époque où les seules méthodes d'analyse connues étaient la cristallisation fractionnée ou, plus tard, la distillation sous vide poussée. Les difficultés en sont connues : la cristallisation fractionnée conduit souvent à l'obtention de mélanges équimoléculaires d'homologues séparés par deux atomes de carbone, et la distillation de produits de masse moléculaire aussi élevée, très laborieuse, donne peu de séparation.

L'étude de chaque groupe de constituants est faite, en général, pour les cires comme pour les corps gras, après hydrolyse. On n'en tire donc pas d'indication sur la constitution réelle de la matière naturelle. D'autre part il est très malaisé de séparer les produits saponifiables et insaponifiables dont les caractères de solubilité tendent à se rapprocher quand la condensation en carbone augmente (par exemple les sels alcalins d'acides gras deviennent insolubles dans l'eau et solubles dans le benzène chaud).

Pour ces raisons, nous avons choisi une voie résolument diffé-

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 7 mai 1954.

(1) Collins, *J. Soc. Chem. Ind. Feb.*, 1935, 33 T.

rente. Le plus grand usage a été fait des techniques chromatographiques dont les développements récents sont considérables. A condition de prendre certaines précautions, la méthode nous semble très satisfaisante et il semble qu'il serait très utile de généraliser son emploi dans l'étude des cires.

Il faut distinguer ici plusieurs problèmes, de natures différentes.

1) La séparation de la cire en groupes de corps ayant les mêmes fonctions est réalisée après saponification de la matière première. Elle est basée sur les propriétés chimiques du groupe fonctionnel et peut se faire par véritable chromatographie sur des adsorbants du genre de l'alumine où même par simple filtration sur des colonnes de réactifs convenables.

2) Dans chaque groupe il reste à séparer les différents corps purs qui sont presque toujours des homologues proches. Nous l'avons fait par chromatographie sur carbone actif, d'une manière infiniment plus commode que par cristallisation fractionnée, en étendant aux composés ayant 30 atomes de carbone et plus, les résultats qui, jusqu'ici n'avaient pu être obtenus que dans la série des acides gras ne dépassant pas une vingtaine d'atomes de carbone.

3) Les résultats obtenus sont ensuite utilisés, en même temps que l'analyse immédiate de la cire naturelle et son analyse fonctionnelle pour tenter d'avoir des indications sur sa constitution réelle.

CHAPITRE PREMIER

Préparation de la cire d'alfa ; constantes analytiques du produit.

Pour être sûr de l'identité du produit il nous a paru indispensable de préparer la cire d'alfa au laboratoire même et de contrôler l'influence des variantes dans la préparation sur ses propriétés : La matière première qui nous a été gracieusement fournie par la société « Cellunaf » (usine de Baba Ali), consiste en poussière et déchets légers provenant du traitement de l'alfa pour la fabrication de la pâte à papier. Nous avons disposé de deux lots (A) et (B). Le seul procédé qui ait donné des résultats convenables pour la préparation est l'extraction aux solvants. Il nous a paru tentant d'essayer l'extraction de la cire à l'eau chaude. Les résultats sont négatifs, vraisemblablement à cause de la finesse de la poussière, dans laquelle la cire reste absorbée, contrairement à ce qui se passe dans l'extraction à partir des feuilles de palmiers par exemple.

Choix du solvant. — Des essais comparatifs ont été faits avec le même appareillage, les mêmes quantités de poussière et de solvant et donnent les résultats suivants :

Le benzène, le trichloréthylène et, d'une manière générale, les solvants non polaires (hydrocarbures, sulfure de carbone, solvants chlorés) extraient la cire de manière appréciable dès la température ordinaire et épuisent rapidement la poussière à chaud. L'action à froid des solvants polaires est très faible (notamment pour l'alcool) mais leur action prolongée, à chaud, conduit finalement au même rendement et au même produit. Les différences entre les cires obtenues par extraction totale avec les différents solvants utilisés sont faibles (2 ou 3 unités sur l'indice de saponification). Toutefois, pour une même poussière, l'indice d'iode de la cire obtenue est plus élevé avec l'alcool ou l'acétone. Nous considérons que le benzène et le trichloréthylène sont, par conséquent, les plus recommandables. La relative instabilité du dernier nous a fait préférer finalement le benzène, dont l'emploi pour un travail de laboratoire, à petite échelle, ne présente pas d'inconvénients sérieux.

Influence de la nature de la matière première. — Si l'on peut admettre que le choix du solvant ne pose pas d'autre problème que celui de l'efficacité, l'état de la matière première, par contre, a une influence considérable sur les constantes analytiques de la cire qui peut expliquer les écarts notés entre les différents résultats publiés. On trouve pour les températures de fusion F : 67°5, 74°, 74°-70°, pour l'indice de saponification S : 79,3, 75, 75, et l'indice d'acidité A : 22,5, 34,42, 30, pour l'insaponifiable ou les hydrocarbures : 22,3 p. 100, 50,34 p. 100, 70 p. 100, valeurs données respectivement par Ludecke ([2]), Budde ([3]), Collins ([1]). Nos propres résultats sont (dans l'ordre pour les lots A et B) : F : 68° et 71°, S : 77 et 71, A : 35 et 32

Le lot A, formé de déchets assez grossiers, donne un rendement en cire de 6 p. 100 en masse. Le lot B, ayant l'aspect d'une poussière fine, en donne 30 p. 100. Il est évident que les différences de caractéristiques proviennent de l'abondance plus ou moins grande dans la matière première de substances étrangères extraites en même temps que la cire par le solvant. Il est avantageux de disposer des déchets les plus fins, formés en grande partie d'écailles cuticulaires.

Epuration de la cire brute. — La cire obtenue est très colorée. De plus, par la nature même de sa préparation, elle risque de contenir les corps gras et résines solubles dans le solvant d'extraction.

([2]) Ludecke. *Fette und Seifen*, 1941, **48**, 452.
([3]) Budde, *J. Soc. Chem. Ind.*, 1914, **35**, 401.

On a évité de fractionner la cire par cristallisation car elle forme avec tous les solvants des gels dont la filtration est impossible. L'acétone donne des résultats excellents comme solvant sélectif et ce procédé se montre supérieur à tous les autres. La cire brute, finement pulvérisée est disposée dans une colonne et extraite par de l'acétone dont la température ne dépasse pas 20°. Les premières fractions sont intensément colorées en vert et laissent déposer par évaporation un produit d'aspect résineux. Très rapidement la quantité du produit extraite est négligeable. La sélectivité du solvant est montrée par le tableau ci-dessous.

Volume acét. filtrée (total)	Concent. solut. cét. (en g./100 cm³)
—	—
50	5,78
100	3,57
150	1,76
250	1,035
350	0,27
1 850	0,087
2 600	0,035
	(pour chaque fraction)

Cet essai a été fait sur 60 g de cire extraite du lot A. Les résultats sont différents avec les autres lots. La proportion de résine extraite qui atteint ici 20 p. 100 ne dépasse pas 5 p. 100 avec les échantillons tirés de la poussière la plus riche.

L'indice de saponification de la matière extraite atteint 150 e l'indice d'iode 65. Les constantes de la cire non extractible par l'acétone froide sont les mêmes quelle que soit l'origine de la cire brute. Les variations observées dans celles de la cire brute proviennent donc bien des impuretés.

Le fractionnement par l'acétone pure nous semble meilleur que par le mélange acétone + éther, tel qu'il a été pratiqué par Collins (1).

Toute la suite de notre étude a porté sur la cire ainsi débarrassée des corps gras et résines. Elle est caractérisée par les constantes analytiques suivantes (qui ne diffèrent pas de plus de 1 à 2 unités d'un échantillon à l'autre) :

F : 72° A : 31 S : 67 I : 0 (indice d'iode).

Nous avons essayé de fractionner la cire ainsi épurée en appliquant la même technique avec d'autres solvants. Aucun ne manifeste une sélectivité suffisante. L'éther de pétrole froid donne des résultats qui pourraient être utilisables : l'indice de saponification tombe à 25 pour les premières fractions dissoutes mais la solubilité de la cire

restante ne tend pas vers zéro. Nous avons préféré ne pas pousser davantage cette méthode et traiter la cire comme il est exposé plus loin.

Partie expérimentale.

Extraction de la poussière. — L'appareillage utilisé est un extracteur genre soxhlet. La température de la cartouche, fixée par la vitesse de reflux du solvant, est maintenue autour de 45° ; au-dessous l'extraction est trop lente.

Indice de saponification. — Une prise d'essai de 250 à 500 mg de cire est dissoute dans un mélange de 2 cm^3 de potasse éthanolique environ 0,5 N et 3 cm^3 de benzène qui est chauffé à reflux pendant 1 heure et titré par de l'acide chlorhydrique 0,25 N à chaud, après addition de 10 cm^3 de benzène/éthanol 1/1. Suivant la couleur du produit, on utilise comme indicateur la phénol-phtaléine et le bleu de thymol. Le dosage est fait par comparaison avec un essai à blanc. Ce procédé a dû être modifié pour les fonctions riches en hydrocarbures qu'il n'est pas possible de maintenir en solution, même à chaud, pendant le dosage. Nous avons obtenu de bons résultats avec une solution d'acide sulfurique dans un mélange benzène/éthanol aussi riche que possible en benzène, en remplacement de la solution chlorhydrique. La potasse alcoolique est préparée selon Dunlap (4).

L'hydrolyse de certaines cires étant connue pour être d'une particulière difficulté, nous avons estimé nécessaire l'étude cinétique de l'hydrolyse de la cire d'alfa. On peut sans erreur la considérer comme achevée en 1 heure ainsi qu'en témoigne le tableau suivant :

Temps d'hydrolyse (en minutes)	0	1	2,5	5	15	30	45	60
Indice apparent	32	44	55	58	63	69	71	71

Extraction a l'acétone. — Elle a été faite par percolation au travers d'une colonne de cire pulvérisée en grains de 1 à quelques dixièmes de millimètres, à l'aide d'un appareil continu, monté de manière à alimenter la colonne en acétone froide (réfrigérant descendant). L'appareil peut être arrêté quand la coloration du solvant devient insensible.

Des résultats comparables ont été obtenus en extrayant la poussière à l'acétone froide avant de la traiter par le benzène chaud pour en tirer alors une cire déjà épurée. Ce procédé évite la pulvérisation assez laborieuse mais a l'inconvénient d'obliger à un double traitement de la poussière, avec une grosse consommation d'acétone. Il paraît finalement moins recommandable.

(4) Dunlap *J. Am. Chem. Soc.*, 1906, 395.

CHAPITRE II

Séparation des constituants de la cire d'alfa suivant leur fonction.

Saponification. Isolement des constituants acides. — L'étude des corps gras et des cires est en général abordée par leur saponification, ce qui a l'inconvénient de ne pouvoir révéler la nature exacte des composés où sont engagés les acides et alcools, mais suffit si l'on recherche seulement l'identité de ces différents produits. Nous l'avons donc utilisée pour cette première partie du travail.

Il est possible, quand on se trouve en présence d'une cire contenant surtout des acides à condensation en carbone relativement faible, de séparer l'insaponifiable par simple addition d'eau au mélange et décantation.

C'est impossible avec les cires végétales contenant les termes supérieurs ; le procédé généralement adopté est l'extraction du mélange de saponification préalablement séché par les solvants. Collins (1), en particulier, s'en est servi pour préparer les acides de la cire d'alfa. Les sels de potassium mélangés à l'insaponifiable sont extraits par l'éther de pétrole qui enlève une grande partie des carbures et des alcools. Ils sont alors convertis en sels de baryum et systématiquement extraits par divers solvants. Cette méthode, que nous avons d'abord employée, présente elle aussi, de grandes difficultés techniques et d'autre part n'est pas théoriquement satisfaisante car les sels des acides ayant une trentaine d'atomes de carbone sont solubles dans les solvants organiques. Les sels alcalins sont fortement solubles dans le benzène chaud. Nous avons constaté qu'une partie est aussi dissoute au cours d'une longue extraction par l'éther de pétrole à chaud : le produit extrait laisse des cendres par calcination.

Piper et alt. (5) font les mêmes remarques sur les sels alcalino-terreux, qui ne sont pas totalement insolubles dans les solvants organiques. Ils en concluent que les alcools à longue chaîne ne peuvent être obtenus exempts de sels de Ca que par une très lente extraction à l'acétone à 40°.

Il faut donc bien admettre que l'extraction des produits secs de saponification peut donner soit des sels d'acides gras si l'extraction en est longuement poussée ; ils ne contiennent alors ni carbures ni alcools mais une importante partie peut en être perdue par dissolution ; soit le mélange des alcools et des carbures en n'extrayant pas

(5) Piper Chibnall et Williams, *Biochem. J.*, 1934, 28, 2175.

à fond et en consentant à en perdre une partie. Nous avons donc recherché une méthode conduisant à un partage plus net entre saponifiables et insaponifiables. La chromatographie qui, d'une manière ou d'une autre, se ramène à un processus de partage multiple était tout indiquée.

La méthode chromatographique. — L'utilisation de la chromatographie pour l isolement de certaines fractions insaponifiables est maintenant classique. Elle est particulièrement commode pour l'obtention des hydrocarbures par filtration de la solution éthéropétrolique sur alumine, procédé employé d'abord par Prelog et Ruzicka ([6]), Daniel, Lederer et Velluz ([7]), et, récemment dans le domaine des cires végétales par Schuette et Khan ([8]) pour la cire d'ouricouri. Elle ne semble pas avoir servi jusqu'à présent à l'isolement de la partie saponifiable des cires. Dans les conditions habituelles, elle est, en effet d'un maniement très difficile pour les cires végétales (cires dures) comme la cire d'alfa dont le premier caractère apparent est sa très faible solubilité dans les solvants usuels à la température ordinaire. Après hydrolyse et mise en liberté des acides, le mélange est encore moins soluble, les acides de condensation élevée étant pratiquement insolubles dans tous les solvants froids.

Rien, en principe ne limite la chromatographie aux températures ordinaires et il était naturel de chercher à avoir des solutions d'une concentration convenable en accroissant leur température. Ceci est à la base du procédé de chromatographie à chaud que nous avons constamment utilisé et dont nous donnons la justification plus complète au chapitre III. Il permet de travailler avec des concentrations convenables en fixant la température au voisinage de 40° où la solubilité de tous les composés à longue chaîne est déjà très augmentée.

Technique employée. — Les esters existant dans la cire doivent être saponifiés et les acides libérés avant leur séparation chromatographique. La saponification est faite de la manière indiquée plus haut et le mélange résultant est acidifié à l'acide chlorhydrique. La couche benzénique est alors lavée jusqu'à ce que les eaux de lavage soient neutres à l'héliantine. Toutes ces opérations sont faites à une température de 45° environ, au voisinage de laquelle on constate une brusque augmentation de la solubilité des produits. Les décantations en milieu acide et jusqu'à neutralité se font sans aucune difficulté. La solution aqueuse contient une petite quantité d'acides hydrosolubles (et volatils) qui sont étudiés à part (chap. IV). La solution

([6]) Prelog et Ruzicka, *Helvetica*, 1943, 26, 2222.
([7]) Daniel, Lederer et Velluz, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1945, 27, 218.
([8]) Schuette et Khan, *J. Am. Oil Chem Soc.*, mars 1953, 126.

benzénique contient l'ensemble des matières hydrolysées et insaponifiables. Mais l'hydrolyse rétrograde de façon notable au cours de ce processus.

Partant d'une cire d'indice de saponification S : 67, on retrouve après avoir chassé le benzène un produit dont l'indice est compris entre 2 et 8 suivant les expériences. Il y a évidemment eu réestérification partielle des acides, soit par l'alcool éthylique, soit par les alcools originaux, au moment de l'acidification du mélange saponifié.

Cet inconvénient oblige à faire deux séparations d'acides successives. Le produit privé de ses acides est à nouveau saponifié et traité de la même manière que la première fois, suivant la technique exposée plus loin. La proportion des acides réestérifiés étant naturellement du même ordre de grandeur que la première fois, on peut admettre qu'il n'en reste pratiquement plus. Il est prévisible que l'application de cette méthode à toute autre cire obligerait aux mêmes précautions. En la négligeant, on retrouve une petite quantité d'esters dans la fraction hydrocarbures.

Le mélange en solution dans un solvant convenable est alors filtré sur une colonne maintenue à une température de 40° environ. Nous avons étudié divers adsorbants qui doivent être susceptibles de fixer les composés polaires.

L'ALUMINE fixe très efficacement les acides et la solution éluée est neutre. Mais elle retient aussi les alcools et il faut ensuite les séparer des acides. La colonne ayant été lavée avec le solvant pur (benzène) qui enlève les carbures, est traitée par des mélanges de benzène et d'alcool qui éliminent les alcools fixés.

L'élution des acides peut se faire ensuite par des mélanges tels que benzène/alcool/HCl, très efficace, ou benzène/acide acétique. Le dernier conduit à une élution extrêmement laborieuse et il est impossible d'éviter une certaine rétention des acides par la colonne. Nous avons constaté avec le premier qu'une proportion atteignant 50 p. 100 de l'acide introduit est récupérée sous forme de son ester éthylique, mélangé d'acide libre. L'alumine présente donc des inconvénients nombreux.

La MAGNÉSIE nous a donné des résultats assez comparables ; elle a l'inconvénient de ne pas fixer quantitativement les alcools dont une partie passe dans la fraction benzénique tandis que l'autre est éluée par le mélange benzène/alcool, tout cela d'une manière variable suivant les expériences. La séparation des alcools s'en trouve donc compliquée mais il est plus facile de préparer les acides : par simple dissolution de l'adsorbant dans l'acide chlorhydrique.

Le CARBONATE DE SODIUM anhydre est doué de propriétés adsorbantes très faibles mais on pouvait penser qu'en raison de sa basicité il fixerait les acides. Les résultats ont été excellents : les acides sont fixés

quantitativement et la solution éluée est neutre. Les sels de sodium des acides supérieurs sont légèrement solubles dans le benzène chaud et cette propriété est particulièrement gênante quand on fait l'extraction au soxhlet du résidu sec de saponification.

En utilisant une colonne de carbonate de sodium suffisamment haute (20 cm) et y introduisant une quantité d'acides n'en saturant pas plus du premier quart environ, nous n'observons aucune dissolution des sels alcalins en poursuivant le lavage de la colonne. Le solvant est très vite libre de toute matière dissoute, en raison du très faible pouvoir adsorbant du carbonate. Nous utilisons le benzène pour la première séparation, après entraînement par azéotropie de l'eau et de l'alcool qu'il contient encore en petite quantité après l'acidification et le lavage du mélange de saponification. Après la deuxième saponification dont nous avons montré la nécessité, les produits sont remis en solution éthéropétrolique de sorte que la solution éluée du carbonate est prête pour la préparation des alcools telle qu'elle est décrite plus loin. Au cours de cette séparation, la plupart des colorants sont éliminés avec le solvant.

Le mélange des acides bruts est laissé par dissolution à l'eau froide du carbonate sous forme de sels de sodium. Ils en sont libérés par acidification et dissolution dans le benzène.

Nous pensons que cette méthode est plus simple que celles utilisées habituellement et la séparation est meilleure quantitativement. L'expérience nous a montré qu'il ne passe pas de sels en solution avec le mélange des insaponifiables et le pouvoir d'adsorption du carbonate est trop faible pour qu'il retienne autre chose que des produits acides.

Purification des acides. Propriétés générales. — Les acides bruts sont assez fortement colorés et il est vraisemblable qu'ils retiennent des produits phénoliques qui ont pu être partiellement fixés par le carbonate de sodium. Nous avons pensé à les purifier par estérification et chromatographie des esters sur alumine, qui ne laissera passer à partir d'une solution dans l'éther de pétrole que les composés non polaires.

Les esters éthyliques sont préparés à partir des acides bruts par les procédés habituels et repris en solution dans l'éther de pétrole. On constate, en faisant passer cette solution sur une alumine commerciale quelconque, qu'une grande partie du produit est retenue sur la colonne. Nous avons surmonté cette difficulté en préparant l'alumine selon Lederer [3] : lavage à HCl puis à l'eau et séchage. L'hydrolyse est ainsi évitée et l'on récupère 95 p. 100 de la masse des esters bruts

---

[3] LEDERER, *Progrès récents de la chromatographie*, 1re partie, p. 22 (Hermann, édit.).

sous forme d'une solution incolore dans l'éther de pétrole. Le mélange des esters purifiés fond à 68° et donne après saponification des acides mélangés (F : 84°9) ne contenant pas d'acides alcools car leur indice d'hydroxyle est nul. Il s'agit donc d'un mélange d'acides gras homologues ; la séparation en est exposée au chapitre IV.

Etude de l'insaponifiable.

Les matières insaponifiables se trouvent en solution dans l'éther de pétrole après passage sur la colonne de carbonate de sodium. Elles contiennent des alcools et d'autres produits polaires et des carbures.

Isolement des carbures. — Les deux méthodes classiques employées pour séparer les alcools des carbures :

cristallisation fractionnée à partir de mélanges alcool-benzène et séparation des alcools sous forme d'esters acides (maléates ou phtalates) présentent des difficultés sérieuses. Nous avons préféré isoler d'abord les carbures des composés polaires par chromatographie sur alumine.

La filtration de l'insaponifiable sur alumine donne dans la solution éthéropétrolique un produit qui semble un hydrocarbure pur : indices d'hydroxyle et de saponification nuls. De plus son indice d'iode est nul, ce qui montre qu'il s'agit d'un mélange de carbures saturés. Son étude sera faite au chapitre IV.

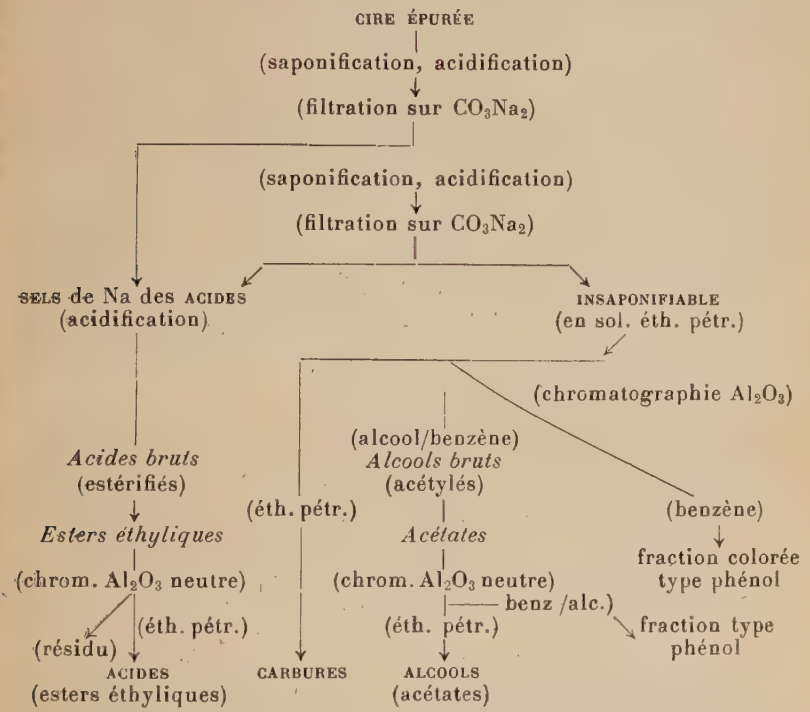
Le benzène élue ensuite une petite quantité de produit très coloré et enfin la presque totalité du reste est éluée par un mélange de benzène et d'éthanol en proportions égales.

Séparation des alcools. — Le produit élué par le mélange benzène/éthanol est acétylé. Après reprise en solution dans l'éther de pétrole, il est à nouveau chromatographié, cette fois sur alumine neutralisée pour éviter l'hydrolyse. Une solution incolore d'éther de pétrole filtre, qui contient le mélange des esters bruts. Le benzène/éthanol élue ensuite une quantité de l'ordre de 10 p. 100 des esters introduits d'un produit très coloré et à forte odeur phénolique dont l'étude n'a pas été abordée.

Les acétates, après cette épuration, fondent à 67°. Nous en avons repris un échantillon qui, après saponification, a servi à la préparation du mélange de carbures dérivés : les alcools sont transformés en iodures (I + P rouge), réduits en carbures par l amalgame de sodium et l'éthanol. Ceux-ci fondent à 64°, température indiquée par Piper et alt. [5] pour la fusion des carbures à chaîne normale de même masse moléculaire moyenne que des esters fondant à 67°. Ces auteurs

donnent en effet pour ces deux séries d'homologues une relation linéaire entre F. et P. M. moyen des mélanges. Cette bonne coïncidence indique fortement que nous avons un mélange d'alcools gras homologues normaux, le mélange des carbures correspondant, à condition d'avoir été bien recristallisé, subit peu de perte de masse par traitement à l'acide sulfurique concentré, ce qui est bien l'indice d'une chaîne normale.

Nous voyons en résumé qu'on peut schématiser comme suit la séparation de la cire d'alfa en groupes fonctionnellement homogènes.



Notes techniques. — Les chromatographies et filtrations à chaud, pour les préparations de grandes quantités de produits ont été faites dans une colonne munie d'un manchon avec circulation d'eau chaude.

Un dispositif permet de mettre la colonne en pression. Une des conséquences de l'élévation de température est en effet qu'il n'est pas possible de travailler sur fiole à vide. La pression est fournie par du gaz carbonique et limitée par une soupape à mercure (de 1 cm de mercure à 50 cm suivant la difficulté de la filtration). Pour les essais

d'orientation et le travail à petite échelle, on se sert d'une enveloppe faite d'un tube de Pyrex de 25 cm de long et de 35 mm de diamètre, chauffée extérieurement par un ruban chauffant électrique dans laquelle on peut facilement mettre des tubes chromatographiques de dimensions normales (de 20 mm et au-dessous) maintenus par de simples bouchons, et les remplacer commodément.

Les *acétylations* sont faites par l'anhydride acétique en milieu pyridinique mais pour les dosages nous avons utilisé une technique adaptée au cas particulier des cires (produits peu solubles) et au travail à l'échelle réduite, dérivée de celle de Ogg, Porter et Willits ([10]). L'acétylation est faite dans une ampoule scellée faite d'un tube à essai en verre ordinaire. On y met une quantité de 200 à 500 mg de substance, on y ajoute environ 1 cm^3 du mélange anhydride acétique pyridine 1/10. L'ampoule étant scellée, le fond en est chauffé au bain-marie. Au bout d'une heure, elle est cassée, après refroidissement, dans un erlenmeyer de 150 cm^3 à bouchon rodé contenant de la pyridine additionnée de 20 p. 100 d'eau. Celui-ci, une fois bouché est chauffé. Ainsi l'hydrolyse de l'excès d'anhydride acétique est complète, le milieu restant homogène. L'acidité est alors dosée par la potasse alcoolique N/2 en présence de bleu de thymol. Un essai à blanc est fait simultanément. On compare les résultats en tenant compte de l'écart (faible) entre les quantités du réactif acétylant pour les deux essais. Ces quantités sont déterminées par pesée ; ce n'est guère plus long que la volumétrie.

CHAPITRE III

Le problème de la séparation des mélanges de produits homologues.

Dans l'étude des cires, des corps gras, des pétroles, notamment, on se trouve amené à avoir à séparer des composés de propriétés semblables, ne différant les uns des autres que par un ou deux groupes méthylènes.

La nature même du problème posé fait qu'à partir de quelques atomes de carbone tout au moins il ne peut être résolu par des méthodes chimiques.

([10]) Ogg, Porter et Willits, *Ind. Eng. Chem. Anal., éd.*, 1945, **17**, 394.

La première méthode physique utilisée a été le fractionnement par cristallisations. Citons par exemple Gascard pour la cire d'abeille ([11]). Ultérieurement le fractionnement par distillation moléculaire est devenu classique. Collins ([1]) l'a appliqué précisément aux acides de la cire d'alfa. C'est encore le procédé préconisé par Findley et Brown dans une revue très récente des procédés d'analyse des cires ([12]). Ce sont les esters éthyliques ou méthyliques qui sont, le plus souvent, soumis à ce fractionnement. Les résultats sont précis dans le domaine des corps gras (Hilditch ([13])) où l'on peut faire de la véritable distillation dans des colonnes à garnissage, mais beaucoup moins dans celui des cires où l'on ne peut guère employer que l'évaporation moléculaire, à cause de la masse moléculaire élevée des produits.

Possibilités de la méthode chromatographique.

L'adsorption dans les séries homologues. — D'après Traube ([14]), l'adsorption superficielle (a la surface du liquide) des acides gras en solution aqueuse progresse régulièrement en même temps que la condensation en carbone. Cette règle peut s'étendre dans une certaine mesure à l'adsorption liquide-solide, comme l'ont montré plus tard Linner et Gortner ([15]) : l'adsorption des acides gras en solution aqueuse sur du charbon décolorant augmente avec leur condensation en carbone, dans le même temps que leur solubilité décroît. D'après Baum et Broda ([16]), l'adsorption augmente avec la masse moléculaire moyenne pour les paraffines commerciales en solution dans le benzène, vis-à-vis du charbon activé ; le sens de la variation de l'adsorption n'est toutefois pas constant et peut dépendre de l'adsorbant : Kaufmann a démontré que, sur alumine, l'adsorption de l'acide stéarique est supérieure à celle de l'acide myristique alors que le phénomène est inverse sur gel de silice ([17]).

Applications à la séparation chromatographique. — Ceci laisse prévoir la possibilité de séparation chromatographique des homologues.

L'application systématique de la chromatographie par adsorption

---

([11]) Gascard, *C. R.*, 1920, **170**, 886.
([12]) Findley et Brown, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1953, 291.
([13]) Hilditch, *The chemical constitution of natural fats* (Chapman et Hall, édit.).
([14]) Traube, *Ann.*, 1891, **265**, 27.
([15]) Linner et Gortner, *J. Phys. Chem.*, 1935, **39**, 35.
([16]) Baum et Broda, *Trans. Frad. Soc.*, 1938, **34**, 797.
([17]) Kaufmann, *Fette und Seifen*, 1939, **46**, 268.

a été discutée par Cassidy ([18]) pour les mélanges d'acides des corps gras. La séparation par élution sur colonne des homologues est très longue et difficile (Cassidy ([19])) et la technique qui semble avoir été la plus fructueuse est la séparation par analyse frontale suivant la méthode de Claesson ([20]). Les résultats en sont meilleurs encore dans la modification de Tiselius (analyse frontale par déplacement) qui a été utilisée très heureusement par Holman et Hagdahl ([21]), qui séparent des acides gras ne différant pas par plus d'un atome de carbone ; de C_3 à C_6 en milieu aqueux, sur charbon actif, puis de C_6 à C_{10} en milieu hydroalcoolique de plus en plus riche en alcool et enfin jusqu'en C_{20} en milieu éthanol chloroforme. Dans tous les cas, l'agent de déplacement est l'homologue immédiatement supérieur. La méthode ne trouve d'autre limite que l'insolubilité des produits plus condensés dans les solvants usuels. Ultérieurement Holman ([22]) a perfectionné cette technique en déplaçant les acides gras par entraînement avec leurs esters méthyliques mais elle n'a pas été étendue jusqu'à présent aux composés ayant plus de 20 atomes de carbone.

Les limites de la chromatographie de partage sont à peu près les mêmes. Les premiers termes des acides gras ont pu être séparés de manière très efficace sur colonne ([24]), ou papier (Reid et Lederer ([23])), mais à partir de 10 atomes de carbone, le partage doit être effectué entre deux solvants ne comportant pas d'eau et leur choix devient un problème délicat. Il a été résolu par Ramsey et Patterson ([25]) pour les acides jusqu'en C_{19} qui sont séparés sur colonne de silice par partage entre *n*-hexane et un mélange de : amino-2-pyridine et alcool furfurylique. Il a été également résolu par Boldingh en inversant les phases, sur papier imprégné de caoutchouc, jusqu'aux acides en C_{22} ([26]).

De cette revue des travaux concernant le domaine qui nous intéresse, nous pouvons donc tirer la conclusion que l'une ou l'autre des méthodes chromatographiques connues doit pouvoir s'appliquer aux mélanges du type de ceux fournis par les cires. Mais jusqu'à présent elles n'ont pas été utilisées au delà du domaine des corps gras (20 atomes de carbone).

([18]) Cassidy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 3073.
([19]) Cassidy, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2735.
([20]) Claesson, *Arkiv. Kemi, Mineral. Geol.*, 1941, **15** A, n° 9.
([21]) Holman et Hagdahl, *J. Biol. Chem.*, 1950, **182**, 421.
([22]) Holman, *J Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1261.
([23]) Reid et Lederer, *Biochem. J.*, 1951, **50**, 60.
([24]) Ramsey et Patterson, *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.*, 1946, **29**, 337.
([25]) Ramsey et Patterson, *J. Assoc. Offic. Agr. Chem.*, 1948, **31**, 441.
([26]) Boldingh, *Experientia*, 1948, **4**, 270.

Problèmes particuliers à la chimie des cires. — Il faut dans ce domaine envisager la séparation d'homologues voisins ayant des chaînes le plus souvent normales et saturées à 30 atomes de carbone en moyenne. On doit donc rechercher une possibilité d'extension des méthodes précédentes. Les travaux de Holman et Hagdahl ([21]), en particulier, qui sont passés progressivement des composés en C_3 à ceux en C_{20}, précisent que la seule difficulté réelle est l'insolubilité des composés à longue chaîne. Ils la résolvent par la modification progressive des solvants employés. Il y a donc là un problème plus technique que théorique ; il est en effet vraisemblable, étant donné la progressivité des variations de propriétés physiques et chimiques quand on s'élève dans une série homologue, que, si la séparation chromatographique est possible dans le domaine des corps gras, elle doit l'être aussi pour des condensations supérieures en carbone.

Un moyen simple d'augmenter la solubilité des composés à longue chaîne est d'augmenter la température, et nous avons fait l'hypothèse qu'à température élevée, on doit retrouver pour un ensemble de composés homologues voisins un comportement chromatographique identique à celui d'un ensemble correspondant d'homologues inférieurs à une température plus basse.

Ceci est théoriquement prévisible : La séparation par chromatographie est basée sur les différences entre les isothermes d'adsorption des corps à séparer et son efficacité dépend de l'écart entre ces isothermes uniquement. Elle suppose la mise en solution des produits dont la concentration sera limitée par leur solubilité. On sait que la solubilité dépend très fortement de la température ([27]), alors que l'adsorption en est pratiquement indépendante. Ceci ressort des recherches de Heyne et Polanyi ([28]) sur l'acide succinique, de Wöhler et Wenzel ([29]) sur la paraffine. Les isothermes d'adsorption sont pratiquement confondus (adsorption sur noir animal) en solution dans le pentane pour les températures de — 14°5 et + 14°5, et dans l'essence légère à — 19°5, + 16°7 et + 70°, c'est-à-dire dans des conditions de température très variées.

On peut donc considérer que l'élévation de la température de chromatographie aura pour seul effet de permettre de travailler avec des solutions raisonnablement concentrées. Les pourcentages d'adsorption restent pratiquement inchangés et l'efficacité de la séparation entre homologues voisins reste identique à ce qu'elle serait à la température ordinaire.

([27]) Ralston et Hœrr, *J. Org. Chem.*, 1942, **7**, 546.
([28]) Heyne et Polanyi, *Z. Phys. Chem.*, 1928, **132**, 284.
([29]) Wöhler et Wenzel, *Kolloid Z.*, 1930, **53**, 273.

Etude expérimentale de la séparation des mélanges d'hydrocarbures.

Les principes exposés au paragraphe précédent ont été appliqués à des mélanges de composition connue, au moins grossièrement avant d'être employés à l'étude de la cire d'alfa. Les produits les plus accessibles étaient les paraffines commerciales de spécifications variées.

Ces paraffines, en principe, contiennent surtout des carbures normaux saturés mais la présence d'isomères ramifiés ou de faibles quantités d'autres produits ne peut être exclue *a priori*.

Préparation des paraffines. — Le produit commercial a été soumis à deux traitements successifs. On forme d'abord le complexe d'addition en traitant par de l'urée en présence de méthanol la solution de paraffines dans l'éther de pétrole. La précipitation est pratiquement totale (paraffine Prolabo) et, après dissociation du complexe à l'eau, la paraffine est reprise et soumise à un dernier traitement à l'acide sulfurique concentré. Celui ci se colore d'ailleurs peu par agitation avec la paraffine à 80°. L'acide sulfurique ayant été renouvelé deux ou trois fois la paraffine est recristallisée dans l'éther de pétrole, lui-même ayant été traité à l'acide sulfurique et redistillé. On peut considérer le produit obtenu comme un mélange de carbures saturés normaux fondant dans un faible intervalle de température. Les essais de sépation ont été faits alors sur des paraffines de températures de fusion moyenne notablement différentes, puis plus rapprochées et enfin sur un mélange commercial épuré.

La constitution d'un mélange de paraffine d'origine minérale est évidemment assez différente de celle d'un mélange tiré d'une cire. Aussi avons-nous cru nécessaire d'éprouver la méthode avec des produits tirés de cires. Nous avons préparé les carbures de la cire d'abeille, et, d'autre part le mélange des carbures correspondant aux alcools de la cire d'alfa par réduction de ces alcools.

Choix de l'adsorbant. — Le choix d'un adsorbant ne s'impose pas d'emblée. Nous avons vu au début de ce chapitre que la séparation des acides homologues a pu être obtenue sur carbone aussi bien que sur alumine ou silice. Mais il s'agit là de composés polaires ayant normalement de l'affinité pour des adsorbants polaires.

Avec les paraffines, nous n'avons obtenu aucune séparation sur alumine, même dans le cas le plus favorable essayé : un mélange en proportions égales de paraffine fondant à 52°5 et de paraffine fondant à 62°. Aucune des alumines dont nous disposions ne s est montrée efficace : alumine pour chromatographie Prolabo, alumine activée Prolabo, alumine pour chromatographie B. D. H. Cependant, au

cours de notre travail, Schuette et Khan ont publié ([8]) une étude sur la cire d'ouricouri dans laquelle ils disent avoir séparé sur alumine les carbures de cette cire. Ils trouvent d'ailleurs une série de carbures à nombre pair d'atomes de carbone, résultat tout à fait exceptionnel dans les cires naturelles.

Au contraire, toutes les variations de carbone actif essayées ont permis la séparation des mélanges de paraffines. Notre travail a finalement été effectué avec du charbon végétal activé Prolabo. Il est normal que le charbon actif se trouve être le produit permettant la meilleure séparation d'hydrocarbures, composés non polaires.

Choix de la méthode. — La chromatographie par adsorption peut se faire de trois manières : par élution, par analyse frontale ou par déplacement. La première méthode a l'inconvénient d'être longue : on utilise des solutions diluées et l'élution par les solvants purs peut être très lente. De plus, d'après la littérature, elle donnerait des résultats moins nets que les autres (en dessous de 20 atomes de carbone). Les premiers essais en ont cependant été encourageants et nous avons été conduits à l'appliquer par la suite pour l'isolement à l'état de pureté des acides et des alcools (chap. IV).

L'analyse par déplacement semble être le procédé de choix d'après la littérature (Holman et Hagdahl ([21])), à condition de disposer d'un agent de déplacement convenable ; nous exposons plus loin les résultats de ces essais.

L'analyse frontale, dont le principe est le même, permet de s'affranchir du produit déplaçant et d'obtenir des résultats rapides en travaillant sur des solutions concentrées. Mais, si elle permet de déceler l'existence de plusieurs constituants d'un mélange, elle ne permet pas, en principe leur séparation (sauf celle du premier). Les essais sur les paraffines ont montré qu'elle s'appliquait parfaitement au domaine des cires et nous l'avons utilisée ensuite pour l'analyse qualitative de nos fractions.

Données expérimentales.

Essais préliminaires : élution.

Un mélange de 503 mg de paraffine de Tf moyenne : 52°5
et 515 mg de paraffine de Tf moyenne : 62°

est dissous dans le minimum d'éther de pétrole à 35° et filtré sur une colonne de charbon actif végétal maintenu à 35°. La colonne est ensuite lavée à l'éther de pétrole pur ; un certain nombre de fractions sont séparées et, le solvant ayant été évaporé, chacune est pesée :

Essai a :

Fraction	Tf	Masse
1, 2, 3, 4	52°	440 mg
5, 6	52°3	
7	52°7	
8	54°	40 »
9	58°	43 »
10	60°	36 »
11	61°	40 »
12	61°5	180 »
13, 14, 15	62°	
16, 17	62°	
18	négligeable	

Ces résultats montrent de manière évidente les possibilités de la méthode ; les limites de sa sensibilité ont été recherchées en utilisant un mélange dont les constituants sont beaucoup plus voisins.

Le même procédé est appliqué au mélange de :

540 mg de paraffine à F moyenne : 52°5
et 420 mg de paraffine à F moyenne : 54°5.

Séparation obtenue

Essai b :

Fraction	Tf	Masse
1, 2, 3, 4	52°	392 mg
5, 6	52°	
7, 8	52°5	90 »
9	53°5	224 »
10, 11, 12	54°	
13, 14, 15	56°	34 »

N. B. — Les fractions recueillies ont des volumes à peu près égaux, il n'a pas semblé utile de peser séparément celles ayant la même température de fusion. L'essai est interrompu quand les concentrations deviennent très faibles. On peut conclure de ces expériences réalisées avec une assez faible précision, que la séparation est obtenue, mais on constate toujours qu'une partie importante du constituant lourd est retenue dans la colonne. Nous avons remarqué par ailleurs que les diverses fractions se suivent sans solution de continuité et nous pensons qu'à l'élution par le solvant se superpose un processus de déplacement de chaque fraction par la suivante.

Contrôle sur des produits végétaux. — Les mélanges de paraffines employés, d'origine pétrolière, sont vraisemblablement d'une constitution très différente de ceux qu'on peut retirer des cires, et il a paru utile de vérifier l'efficacité de la méthode sur un mélange d'homologues tel qu'on en trouve dans les produits végétaux. Aux premiers essais aucune séparation n'ayant été obtenue avec le carbure de la cire d'alfa, nous avons conclu que celui-ci pouvait être unique et recommencé avec le mélange des carbures dérivés des alcools de la cire d'alfa (préparés comme au chapitre précédent) qui, après recristallisation, fond à 64°. Au cours d'un essai rapide, suivant la technique précédente, il s'est séparé en fractions dont les températures de fusion s'étendaient de 58° à 66°.

Analyse par déplacement. — D'après Holman et Hagdahl ([21]), le meilleur agent de déplacement pour un mélange d'homologues est un homologue immédiatement supérieur. Nos premières recherches nous ayant montré que la cire d'alfa ne contient pratiquement qu'un seul carbure, $C_{31}H_{64}$, c'était là le produit le plus accessible pour déplacer les constituants d'un mélange de paraffines. La séparation obtenue est très bonne, pour un échantillon de paraffine commerciale fondant à 54°5.

La paraffine est introduite en solution éthéropétrolique concentrée (toujours à 35° C) sur une colonne de noir et est déplacée par une solution concentrée du carbure de la cire d'alfa, en quantité suffisante pour que l'analyse soit terminée tant qu'il reste encore de cette solution en haut de la colonne. Les fractions sont recueillies par une technique simplifiée : 5 gouttes par trou dans une série de plaques à godets pour essais à la touche. Comme la concentration varie au cours de la chromatographie, la courbe ne donne pas la composition quantitative du mélange mais elle présente des fronts successifs très nets avec 3 paliers à 50°, 53°, 57°, avant l'apparition de l'agent de déplacement à 68°.

Analyse frontale. Les carbures de la cire d'abeille. — Des essais encourageants d'analyse frontale ont été faits, comme les précédents, avec des mélanges de paraffines commerciales. Nous croyons bon d'exposer les résultats obtenus avec la cire d'abeille, car ils semblent indiquer la présence d'un seul constituant, contrairement à l'opinion admise jusqu'ici. Le mélange des carbures a été préparé selon la technique exposée au chapitre précédent à partir d'un échantillon de cire obtenu au laboratoire, il fond à 58°5 et a été soumis à une première chromatographie par élution sur du noir végétal qui n'a amené aucune séparation. Ce produit a été mélangé en proportions égales avec le carbure extrait de la cire d'alfa. Le mélange fond à 64°. La

courbe des points de fusion des produits sortant de la colonne sur laquelle on fait passer un excès du mélange présente deux paliers à 58°5 et à 64°, séparés par un front net. Ceci confirme bien qu'un seul carbure est présent dans la cire d'abeille, tout au moins celle de Tunisie. On voit aussi que les résultats de l'analyse frontale sont aussi nets que ceux de l'analyse par déplacement et nous pouvons l'utiliser pour repérer les constituants d'un mélange, qualitativement au moins.

CHAPITRE IV

Les principaux constituants de la cire d'alfa.

Les hydrocarbures.

La fraction carbure brute, telle qu'elle est obtenue par les procédés exposés au chapitre II est soumise à une dernière purification : agitation avec de l'acide sulfurique concentré (à 80° C) suivie d'un lavage à l'eau. Les pertes sont inférieures à 1 p. 100, ce qui prouve que le mélange ne contient pratiquement que des paraffines. Les carbures sont recristallisés dans l'éther de pétrole. Ils ont les caractéristiques suivantes :

F : 67°9, Tt : 62° (température de transition où les cristaux deviennent transparents, mal définie).

Anal. : C p. 100 : 85,25 ; H, 14,91 ; O, absent.

d_{001} : 42,1 Å (distance entre plans réticulaires mesurée par diffraction des rayons X).

Ces chiffres sont très voisins de ceux de Collins (déjà cité) et nous pouvons considérer nos résultats comme identiques aux siens. Il en déduit que la cire d'alfa contient de l'hentriacontane ($C_{31}H_{64}$) + 5 p. 100 d'un autre carbure. Les données les plus sûres pour le premier sont en effet :

Tr : 67°5 Tt : 62°-63° d_{001} : 41,55 Å

Nos premiers essais de séparation de ces deux hydrocarbures ont échoué mais en utilisant l'appareillage plus évolué décrit plus loin, nous avons pu démontrer l'existence de deux constituants dont l'un se rapproche plus par ses constantes de l'hentriacontane que le mélange initial. Si l'on trace une courbe donnant les températures de fusion des fractions successives obtenues par percolation sur du noir végétal du carbure en solution dans l'éther de pétrole, à 35°, un

front net est visible entre les toutes premières fractions, qui fondent à F : 67°4, avec d_{001} : 41,7 Å, et les suivantes, identiques au mélange introduit. Le mélange de carbures de la cire d'alfa est donc formt d'une faible proportion d'un homologue supérieur, et principalemené du terme en C_{31}, qui apparaît en tête d'une analyse frontale.

Les alcools.

Les alcools de la cire d'alfa semblent n'avoir été jusqu'à présent les objets d'aucune recherche. Nous les obtenons comme il est dit au chapitre II sous forme du mélange des acétates.

Ce mélange fond à 67° et les alcools correspondants à 81°. La masse moléculaire moyenne des acétates, déterminée par saponification, est de 470. L'analyse donne pour les alcools :

C p. 100 : 82,40 ; H, 14,10 ; O, 3,85.

D'après le travail de Piper, Chibnall et Williams (°) sur les mélanges d'alcools et d'acides supérieurs, nous pouvons déjà en déduire les conséquences suivantes :

Il s'agit d'un mélange dont la composition moyenne est intermédiaire entre celle de l'octacosanol et celle du triacontanol :

Octacosanol : Tf (acétate) : 64°8	M (acétate) : 452
Triacontanol : Tf (acétate) : 69°2	M (acétate) : 480.

La courbe des températures de fusion des acétates mélangés ne présente pas de minimum. Nous avons bien ici accord entre la Tf moyenne et la masse moléculaire moyenne, ainsi qu'avec les résultats de l'analyse. Mais la température de fusion du mélange des alcools est basse, comparée à celle des acétates et ceci est l'indication de la présence de nombreux constituants. En effet, d'après Piper et alt., la dépression du point de fusion est plus marquée pour les mélanges ternaires équimoléculaires d'alcools que pour les mélanges binaires. Cette complexité est confirmée par le manque de netteté des diagrammes de diffraction des rayons X.

Etude qualitative de la composition du mélange. — Par son principe même, l'analyse chromatographique frontale permet de repérer l'apparition successive dans l'éluat des constituants d'un mélange. Dans la méthode originale de Tiselius ([30]), elle se manifeste par l'augmentation brusque de la concentration de la solution éluée. La mesure de cette concentration, tout au moins si l'on veut avoir le plus grand nombre possible de points expérimentaux, est délicate. Elle

([30]) TISELIUS, *Arkiv Kemi, Mineral. Geol.*, 1940, **14** B, n° 22.

demande, si l'on veut l'avoir de manière continue, un appareillage semblable à celui mis au point par Tiselius et Claesson ([31]) pour mesurer les variations d'indice de réfraction.

Pour une étude qualitative, il revient au même de tracer une courbe donnant, toujours en fonction de la quantité de solution filtrée, une autre grandeur physique liée à la concentration des divers consti-

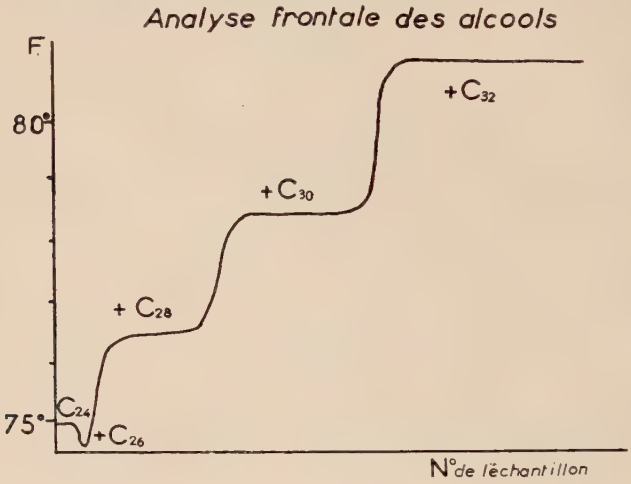


Fig. 1.
Adsorbant : charbon végétal décolorant Prolabo.
Solvant : Chloroforme R. P. ($CHCl_3$ + 0,5 p. 100 C_2H_5OH).
Température : 35°.
Concentration : 5 g/100 cm^3.

tuants, par exemple la température de fusion. Les courbes qui suivent sont ainsi établies en prenant les F de petites fractions successives égales recueillies dans les godets de plaques pour essais à la touche.

L'expérience nous a montré que dans le cas des alcools, l'analyse frontale donne les résultats les plus nets en chromatographiant les alcools eux-mêmes (plutôt que les acétates) sur carbone actif. Les alcools se séparent aussi suivant leur masse moléculaire sur alumine, moins bien toutefois.

La courbe des températures de fusion montre qu'avant l'apparition du mélange introduit on voit nettement deux paliers, précédés d'un palier très bref qui est suivi d'une diminution de la température de fusion.

([31]) Tiselius et Claesson, *Arkiv. Kemi, Mineral. Geol.*, 1942, 15 B, n° 18.

Le premier palier doit être, en principe, celui d'un produit pur. La température de fusion correspond bien à celle de l'alcool en C_{24}. Le front suivant correspondrait à l'apparition d'un mélange avec l'hexacosanol, à Tf inférieure à celle du tétracosanol Cette interprétation est plausible et permet, en admettant que chaque palier suivant matérialise l'apparition d'un nouvel homologue dans l'éluat, d'arriver à un mélange contenant l'alcool en C_{32} qui a été identifié ultérieurement. Nous faisons l'hypothèse que les produits présents comportent tous un nombre pair d'atomes de carbone comme on l'a toujours constaté dans les cires jusqu'à présent pour les alcools et les acides.

Le produit correspondant au premier palier a été isolé, il fond, après recristallisation dans l'acétone, à 74°9 et son acétate à 58°. Ces chiffres sont en bon accord avec les constantes du tétracosanol et de son acétate (74°8 et 57°) et nous pensons que ceci démontre l'existence dans la cire d'alfa d'une petite quantité de tétracosanol. Le spectre de diffraction des rayons X est malheureusement peu net et le produit doit contenir encore quelque impureté.

Etude quantitative du mélange des alcools. — Des essais de chromatographie par déplacement des alcools par l'acide picrique, aussi bien sur alumine que sur carbone, ont été négatifs : les alcools sortent, au bout de quelque temps, mélangés d'acide picrique. La chromatographie par élution (lavage de la colonne au solvant pur) est donc seule utilisable, en l'absence d'un agent de déplacement convenable.

Des chromatographies répétées, par élution, nous ont permis de préparer les principaux alcools de la cire d'alfa sous forme pure mais sans pouvoir en déduire leurs proportions exactes. On peut cependant en faire une estimation, comme nous allons le montrer. Les alcools sont séparables sur alumine, contrairement aux carbures mais beaucoup moins efficacement que sur carbone actif, comme le montrent les chiffres suivants, tirés d'un essai préliminaire :

alumine : alcools introduits en solution benzénique, élués par le mélange benzène/éthanol 1/1. Tf extrêmes : 77°-82° ;

charbon végétal : alcools en solution dans le chloroforme, élués par le même solvant. Tf extrêmes : 75°-84°.

Les alcools ont plus tendance à s'entraîner mutuellement que les acétates et nous avons finalement adopté la séparation par élution des acétates introduits sur noir (toujours à 35°) en solution dans l'éther de pétrole.

Fractionnement des acétates ; calcul de la composition — Une première chromatographie des acétates sur charbon actif donne une séparation des produits les plus fusibles et les moins fusibles mais sans fronts nets qui permettraient de conclure à l'isolement de corps purs. Le tableau suivant est tiré d'un essai réalisé sur 1 050 mg du

mélange d'acétates en solution éthéropétrolique. Ce solvant élue les fractions :

Fractions. . .	1	2	3	4	5	6	7	8	Total
T° fusion. . .	64°	64°5	65°	65°	65°3	65°9	66°	66°3	64°9
Masse (mg) . .	95	75	98	46	60	46	18	5	443

Le reste du produit, retenu sur la colonne est élué au chloroforme :

Fractions . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Total
T° fusion . .	67°	67°4	68°	68°5	69°	69°5	69°8	69°8	70°	70°	68°2
Masse (mg). .	100	55	90	100	78	48	34	28	11	3	547

Les fractions éthéropétrolique et chloroformique sont rassemblées en (A) et (B) respectivement.

La fraction (A) fond à 64°9 et sa masse moléculaire moyenne, déterminée par saponification est 459. il en résulte un produit fondant à 80°8.

Les chiffres correspondants, pour le mélange ternaire équimoléculaire ([5]) des alcools à 26, 28 et 30 atomes de C sont, dans le même ordre : 64°4, 452, 80°7. On peut donc admettre que la composition moyenne de cette fraction est très proche de ce mélange équimoléculaire, en admettant que la proportion de tétracosanol est très faible.

La fraction (B) donne les valeurs numériques : 68°2 (F acétate), 480 (P. M. acétate), 83°6 (F alcools) au lieu de 68°, 474, 83°9, pour le mélange : 40 p. 100 d'alcool en C_{28}, 40 p. 100 en C_{30}, 20 p. 100 en C_{32}.

Si nous tenons compte des proportions relatives de (A) et (B), nous sommes amenés à proposer pour le mélange naturel la composition :

Tétracosanol : traces ; hexacosanol : 15 p. 100 ; octacosanol : 36 p. 100 ; triacontanol : 36 p. 100 ; dotriacontanol : 13 p. 100.

Une telle composition donne une masse moléculaire moyenne de 467 et la température de fusion calculée des acétates (qui est fonction

linéaire des concentrations relatives de chaque homologue) serait 66°3. L'accord avec les valeurs expérimentales : 47° et 67° est satisfaisant.

Il est vraisemblable d'après ces écarts qu'une proportion un peu plus forte d'homologues supérieurs existe en réalité dans les alcools de la cire d'alfa. Notons qu'une certaine fraction de l'acétate chromatographié n'a pas été récupérée (60 mg), et c'est précisément la plus enrichie en alcools les plus lourds. Nous pensons d'après les résultats des chromatographies faites pour préparer les alcools individuels qu'il y aurait plutôt une faible proportion de tétratriacontanol.

Isolement des différents alcools. — A partir de fractions semblables à (A) et (B), nous avons préparé les alcools purs par chromatographie par élution suivant le schéma de celle qui précède. Trois séries de chromatographies successives ont été nécessaires, les fractions étant recombinées après chaque série comme pour une cristallisation fractionnée. Nous avons isolé des alcools qui paraissent identiques aux produits purs. Mais le procédé n'est pas quantitatif : chaque chromatographie entraîne des pertes et nous n'avons isolé que les fractions centrales des dernières séries.

L'analyse par déplacement serait beaucoup plus favorable, donnant à la fois des résultats qualitatifs et quantitatifs, en une opération. Elle serait sans doute réalisable, d'après les résultats fournis par l'étude des paraffines commerciales, si nous disposions d'un homologue supérieur pur. Nous nous proposons de l'étudier dans un travail ultérieur.

Les alcools isolés ont été étudiés par comparaison de leurs températures de fusion et des distances des plans réticulaires mesurées aux rayons X avec celles des produits purs.

	F (en °C)		d_{001} (en Å)	
	mesurée	théorique	mesurée	théorique
	—	—	—	—
Hexacosanol . . .	78°9	79°1	58	57,95
Octacosanol . . .	83°	82°8	62,2	62,15
Triacontanol. . .	86°1	85°9	66,4	66,53
Dotriacontanol . .	88°5	88°9	71,3	71,0

Les températures F sont en réalité les températures de solidification corrigées.

Les acides.

Etude qualitative. — En raison même du procédé utilisé pour l'isolement des acides, les premiers termes, dont les sels alcalins sont solubles dans l'eau, sont éliminés du mélange que nous obtenons.

Ils ont donc été recherchés séparément suivant la méthode classique en reprenant à l'eau le mélange résultant de la saponification de la cire. Le mélange des acides libérés par acidification des sels à l'acide sulfurique est entraîné à la vapeur d'eau. A côté des acides volatils, des produits à odeur phénolique sont entraînés. Le produit distillé est extrait à l'éther (oxyde d'éthyle). La fraction extraite est reprise par une solution aqueuse de carbonate de sodium d'où les acides sont distillés à nouveau après addition d'acide sulfurique.

On caractérise par acidimétrie un acide de masse moléculaire égale à 94 ayant l'odeur de l'acide butyrique. La masse moléculaire de celui-ci serait 88. Il existe donc dans la cire d'alfa une petite quantité d'acides volatils, où prédomine l'acide butyrique. Sa teneur est de l'ordre de 1 p. 100 de l'acidité totale.

Les acides de masse moléculaire plus élevée sont présents dans le mélange préparé suivant la méthode exposée au chapitre XI. Collins (aut. cit.) a déjà indiqué qu'il s'agit des termes supérieurs des acides gras et trouvé par distillation fractionnée des esters éthyliques, les acides en C_{32} et C_{34}. Le mélange que nous obtenons, avec les constantes suivantes : F (acides) : 84°9, F (esters éthyliques) : 68°, P. M. moyen (acides) : 450, correspond à une condensation moyenne en carbone de 30 (P. M. acide : 452, F ester en C_{30} : 68°8). Mais il est certainement formé de nombreux composants, comme l'indique la forte dépression du point de fusion des acides (84°9 au lieu de 93°6 pour le triancontanoïque pur).

C'est en raison probablement de la très forte dépression du poin de fusion des mélanges d'acides que leur séparation par analyse frontale est moins nette que celle des esters éthyliques ; les écarts entre les paliers successifs sont faibles. L'étude en a donc été faite par l'intermédiaire des esters. Ils sont chromatographiés en solution dans l'éther de pétrole sur charbon végétal activé, à 35°. Les fronts des mélanges apparaissant successivement dans l'éluat sont visibles sur la courbe ci-dessous.

La courbe a été tracée comme pour les alcools ; on a porté en ordonnées les températures de fusion de fractions égales recueillies par le même procédé.

Cinq paliers sont visibles, la position du premier permet d'identifier le premier composant : tétracosanoïque (Tf théorique ester : 54°8). Le dernier correspondrait alors, en admettant que les homologues à nombre pair d'atomes de carbone sont tous présents, à l'apparition de l'ester de l'acide en C_{32}. Ce résultat est compatible avec ceux de Collins [1] qui donne pour à peu près certaine l'existence de cet acide et indique des traces probables de l'acide en C_{34}. Il y en aurait en tout cas une quantité très faible. Etant donné la composition moyenne en C_{30}, il faut admettre aussi que la proportion des deux premiers acides est faible.

L'analyse frontale permet ici encore de repérer les homologues successifs, ce que ne donnent pas les procédés par distillation moléculaire, mais il a fallu la faire suivre d'une analyse par élution, la colonne étant lavée aux solvants purs, pour avoir des indications sur la composition quantitative et isoler effectivement les acides ainsi repérés.

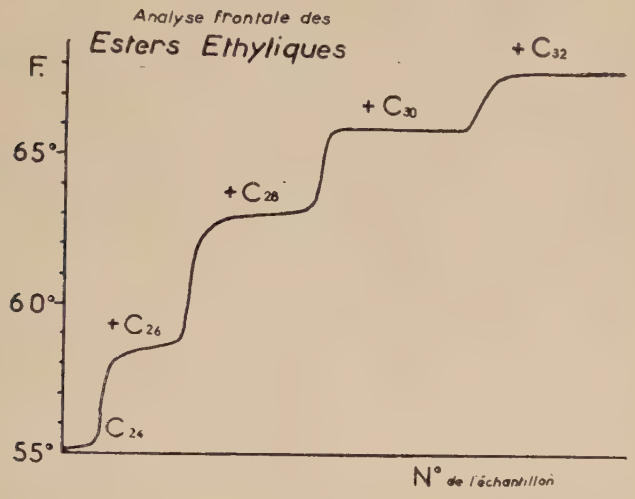


Fig. 2.

Etude quantitative et caractérisation des acides purs. — Des chromatographies répétées des esters en solution dans l'éther de pétrole, sur noir, nous donnent, après recombinaisons des fractions comparables, les proportions suivantes en masse, suivant les températures de fusion :

11 p. 100 au-dessous de 61° ; 14 p. 100 de 61° à 65° ; 34 p. 100 de 65° à 71° ; 41° au-dessus de 71°.

Les températures de fusion des esters étant liées linéairement à la masse moléculaire moyenne, nous pouvons considérer que l'acide en C_{30} prédomine, avec un peu moins de l'homologue en C_{32} (F : 72°6 pour l'ester éthylique), et une proportion notable des termes à 28° et 26° C (F : 64°7 et 60°1 pour les esters). Mais, en reprenant les fractions les plus proches des esters purs (d'après leurs points de fusion), nous en avons tiré des acides dont la température était toujours inférieure à celle de l'acide pur, ce qui est l'indice d'une sépation imparfaite. Toutefois, en prenant les fractions en question, limitées à un intervalle de Tf de 0°5, nous avons préparé, après

une dernière chromatographie, de petites quantités d'un acide correspondant à C_{30} et d'un autre en C_{32}, dont la pureté est convenablement vérifiée par les diagrammes de diffraction des rayons X : soit pour C_{30} : F exp. : 93°1, théor. : 93°4 ; d_{001} exp. : 71 Å, théor. : 71,4 Å ; et pour C_{32} : F exp. : 94°9, théor. : 95°5 ; d_{001} exp. : 76,2 Å, théor. : 76,12 Å (déterminations faites sur les acides recristallisés dans l'acétone, diagrammes de poudre).

Les fractions les moins fusibles des esters qui ont pu être séparées fondent à 73°8, ce qui est bien une présomption en faveur de la présence de tétratriacontanoïque.

Note sur l'appareillage utilisé. — Après les premiers essais faits avec de simples tubes, nous avons tracé les courbes données dans ce chapitre en utilisant des tubes chromatographiques formés de deux parties de diamètres décroissants (20 mm, puis 10 mm) avec deux colonnes d'adsorbant (10 cm puis 5 cm) séparées par l'intervalle vide minimum ; ceci est assez difficile à obtenir et il faut soigneusement tasser la partie inférieure avant de remplir la partie supérieure du tube ; l'adsorbant est retenu par un papier-filtre, sur une grille. Cette réalisation simplifiée de l'appareil de Claesson donne des résultats convenables. La filtration est faite sous pression et facilitée par l'addition d'un produit pulvérulent n'ayant pas de pouvoir adsorbant. Pratiquement, on s'est servi pour les essais sur les esters et les alcools de carbonate de sodium pulvérisé, anhydre mélangé pour moitié environ au carbone actif.

CHAPITRE V

La cire d'alfa non hydrolysée.

Les résultats précédents nous donnent déjà certaines indications sur la composition de la cire d'alfa. D'autres sont fournies par des traitements analytiques évitant l'hydrolyse.

Les carbures. — Le carbure saturé contenu dans la cire naturelle ne peut y être sous une forme combinée. C'est donc déjà un premier constituant réel de la cire. Nous pensons que notre méthode en donne la teneur d'une manière plus précise que les autres. Les carbures sont séparés après une série de chromatographies au cours desquelles ils ne sont aucunement retenus par les adsorbants et, si l'on peut avoir des pertes sur les autres constituants, on ne peut en avoir sur les carbures. Dans ces conditions, nous trouvons la proportion de 23 p. 100 de la masse totale de la cire en carbures.

Ce résultat est en contradiction formelle avec ceux de Collins : de 65 à 70 p. 100. Il y a vraisemblablement là une surestimation provenant de l'impossibilité d'arriver à une détermination quantitative de l'insaponifiable par extraction du mélange saponifié. Il est difficile d'admettre une telle teneur en carbure pour une cire ayant les caractères analytiques de la cire d'alfa.

Admettons pour simplifier que la masse moléculaire des acides et des alcools soit égale à 452 et 438 (C_{30}) et qu'il n'y ait pas d'autres constituants que des acides et des esters, en plus ses carbures, nous trouvons, avec les indices S' : 67 et A : 31, pour 1 g de cire :

0,24 g d'acides libres, 0,55 g d'esters, soit, au total : 0,79 g. Il ne pourrait alors y avoir plus de 21 p. 100 de carbures, chiffre peu différent de celui que nous trouvons expérimentalement.

Nous pensons que cette question serait à reprendre pour un certain nombre de cires, notamment pour la cire de candellila qui ressemble beaucoup à la cire d'alfa et pour laquelle, selon certaines estimations, il y aurait 75 p. 100 de paraffines, avec les indices S : 60 et A : 20 (variables suivant l'origine). Même en admettant l'existence de composés bionctionnels (acides-alcools), ces chiffres sont peu compatibles.

Les acides. — Il est intéressant de comparer les acides libres et les acides combinés et la méthode au carbonate de sodium en permet très facilement la séparation. Nous avons constaté que les esters naturels de la cire ne sont pas hydrolysés au cours de ce traitement. Le bilan de l'essai suivant le prouve :

En partant de 26 g de cire (m), dont les constantes sont : A : 31, S : 67, E (indice d'ester) : 36, on retrouve, après filtration sur carbonate, une cire neutralisée ayant les constantes : A' : 0, S' : 49, E' : 49, de masse m' : 19,2 g. Les produits m.E : 932 et m'.E' : 940 sont égaux à la précision des mesures près. C'est la preuve que les esters sont complètement récupérés.

C'est un avantage considérable à l'emploi du carbonate, comparativement à celui de l'alumine qui hydrolyse toujours partiellement les esters. Cette méthode est plus rapide et donne une sécurité plus grande que celle qui consisterait à neutraliser exactement la cire et à en extraire les produits non salifiés. Les acides libres ayant été ainsi bloqués, on peut préparer de la même façon les acides combinés après hydrolyse.

Les acides libres ont, après un traitement par chromatographie de leurs esters, une température de fusion à 87° et leur masse moléculaire par neutralisation est 470. Avant ce traitement, on ne peut y caractériser aucun acide soluble ou volatil.

Les acides combinés, une fois épurés, fondent à 81° et leur masse moléculaire moyenne est 435. Avant ce traitement, on peut recon-

naître dans la solution aqueuse de carbonate de sodium de l'acide butyrique.

Nous n'avons pas poussé plus loin l'étude de chacun de ces groupes où l'on retrouverait les individus déterminés pour l'ensemble mais nous estimons que ceci suffit à prouver que les acides les plus condensés ont le moins tendance à s'estérifier dans la cire d'alfa.

Les alcools. — On trouve de façon constante une petite quantité d'alcools libres dans la cire. On les a déterminés par acétylation mais les résultats numériques variant suivent les déterminations. En se basant sur une formule en C_{30} il y en aurait de 1 à 3 p. 100 dans la cire naturelle. Mais cette détermination englobe les phénols qui n'ont pas été dosés séparément.

Les esters. — Nous avions conçu l'espoir de pouvoir isoler les esters individuellement par les procédés appliqués aux carbures mais ces essais ont échoué. La chromatographie de la cire privée de ses acides libres sur alumine est toujours accompagnée d'une très forte hydrolyse, qui n'a pu être évitée par emploi d'alumine neutralisée. Il semble donc que les esters des acides et alcools supérieurs sont plus fragiles dans ces conditions que les esters éthyliques et les acétates.

CONCLUSION

En conclusion cette étude nous apporte les résultats suivants :

1° Une méthode de séparation des constituants saponifiables et insaponifiables des cires. Elle permet de plus d'isoler très facilement les acides libres des acides combinés et en rend possible l'étude séparée.

2° Nous avons montré qu'on pouvait étendre l'application des méthodes chromatographiques à des composés de condensation élevée en carbone; il suffit de travailler au-dessus de la température ordinaire. Nous avons vu que le phénomène restait identique à ce qu'il est avec des composés moins lourds, avec deux principales applications :

a) L'une concerne plus spécialement le domaine des cires, dont nous séparons tous les constituants suivant le schéma traditionnel, mais uniquement par chromatographie, ce qui apporte une grande simplification dans les manipulations. Elle se ramène à la séparation sur alumine des composés en deux groupes : polaires et non polaires.

b) L'autre est plus générale. Nous pensons avoir pu montrer, par l'étude de mélanges artificiels, ou de cire d'alfa, que la séparation des chaînes carbonées suivant leur longueur, réalisable par les

méthodes déjà connues de la chromatographie jusqu'à 20 atomes de carbone environ, pouvait s'étendre bien au delà en augmentant la température. Nous n'avions pas de composés dépassant la condensation de 34 atomes de carbone mais il est évident que seule l'insolubilité même à chaud pourrait les soustraire à l'application de ces méthodes.

3° Nous avons retrouvé dans la cire d'alfa l'hentriacontane, déjà signalé par Collins, en en précisant la teneur ; l'analyse chromatographique montre nettement qu'il est accompagné d'une petite quantité d'un homologue supérieur.

L'étude des acides et des alcools a montré que la cire d'alfa est d'un type classique, formée en majorité d'acides gras supérieurs et de leurs esters avec les alcools de la même série. Les alcools ont été séparés, et pour certains, isolés à l'état pur ainsi que les acides, par chromatographies à chaud. Nous avons pu préciser la nature et, approximativement, les proportions de chaque homologue.

CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DE L'ACTION CATALYTIQUE DES ÉCHANGEURS D'IONS DANS LA CONDENSATION DES ALDÉHYDES (*)

Par Georges DURR

PREMIÈRE PARTIE

Action des échangeurs d'ions sur les aldéhydes aliphatiques, aromatiques et hétérocycliques.

Aldéhydes aliphatiques. — On sait depuis longtemps que les aldéhydes aliphatiques se crotonisent pour aboutir à des molécules plus complexes.

D'une façon générale, cette condensation se fait en traitant l'aldéhyde par une solution alcoolique diluée (de l'ordre de 10 p. 100) de NaOH ou de KOH. La réaction a lieu sans difficultés, assez souvent à la température ordinaire, mais la séparation des produits obtenus est moins simple. Avant tout, il faut éviter un contact prolongé surtout à chaud avec le milieu alcalin, ce qui risquerait de provoquer une polymérisation et finalement une résinification ; cela nécessite toute une série de lavages et de décantations avant de procéder à la séparation des produits par distillation fractionnée.

Parfois, la crotonisation a pu être obtenue en milieu acide mais beaucoup plus difficilement : c'est ainsi que le butanal se transforme en éthyl-2 hexène-2 al par chauffage à 120° C avec une solution de SO_4H_2 à 16 p. 100 ou avec ClH fumant en tube scellé à 90° C.

Nous avons pensé que cette condensation pourrait être réalisée à

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 5 juin 1954.

Ann. de Chim., 13e série, t. 1 (Janvier-Février 1956).

l'aide des échangeurs d'ions et nous avons entrepris de vérifier cette idée d'abord sur les aldéhydes de la série aliphatique. Nous donnons ici le résumé de nos essais dans l'ordre où ils ont été exécutés.

Œnanthol. — La condensation de l'œnanthol donne de l'œnanthylidène-œnanthol par crotonisation :

$$2CH_3(CH_2)_5.CHO \rightarrow CH_3.(CH_2)_5.CH = C(C_5H_{11})CHO + H_2O.$$

Perkin a réalisé cette condensation en traitant l'œnanthol par une solution diluée de KOH alcoolique. A côté du produit principal, il obtient en faibles proportions du méthylal-6 *bis*pentyl-8-10 heptadécatriène-6-8-10, ce dernier résultant de la condensation de l'œnanthylidène-œnanthol avec deux nouvelles molécules d'œnanthol :

$$CH_3.(CH_2)_5.CH : C(C_5H_{11})CHO + CH_3.(CH_2)_5\ CHO \rightarrow CH_3.(CH_2)_5.CH : C(C_5H_{11}).CH : C(C_5H_{11})CHO + H_2O.$$

$$CH_3.(CH_2)_5.CH : C(C_5H_{11}).CH : C(C_5H_{11})CHO + CH_3.(CH_2)_5.CHO \rightarrow CH_3.(CH_2)_5.CH : C(C_5H_{11}).CH : C(C_5H_{11}).CH : C(C_5H_{11})CHO + H_2O.$$

Le KOH alcoolique sert de catalyseur [1].

Condensation a l'aide des échangeurs. — Nous avons expérimenté les deux méthodes : à chaud et à la température ambiante.

Méthode a chaud :

Emploi des échangeurs d'anions.

Echangeur faible (IR-4B). — La réaction se déclenche bien vers 90° C ; elle s'intensifie à mesure que la température augmente ; on peut la suivre facilement en évaluant la quantité d'eau formée et recueillie dans le décanteur. Des essais réalisés à différentes températures nous ont montré que la température optima est voisine de 125° C (entre 120° et 130° C). Au-dessous de 120° C la réaction est lente ; au-dessus de 130° C l'échangeur devient pâteux et a tendance à se dissoudre dans le mélange liquide.

Résultats obtenus. — 100 g d'œnanthol redistillé sont maintenus à 120°-130° C pendant une heure en présence de 5 g d'Amberlite IR-4B. Après séparation de l'échangeur on soumet à la distillation fractionnée. On obtient : eau (3,9 cm^3), œnanthrol récupéré (24 g), œnanthylidène-œnanthol (37 g), résidu et pertes (35,2 g).

---

[1] Perkin, *Ber. Chem. Ges.*, 1882, 15, 2804.

Caractérisation de l'œnanthylidène-œnanthol obtenu :

$Eb_2 = 125^0$-126^0 C ; $Eb = 278^0$-279^0 C ; $n_D^{20} = 1{,}460$; $d_4^{15} = 0{,}8494$.

Analyse de la dinitro-2,4 phénylhydrazone :

$C_{20}H_{30}O_4N_4$. Calc. p. 100 : N, 14,36. — Tr. : N, 14,16.

Ce qui reste dans le ballon est un mélange de polymères et de résines qui se prend en masse par refroidissement. Nous avons vérifié :

1° que l'œnanthol chauffé seul dans les mêmes conditions reste inchangé : la crotonisation de l'œnanthol est donc bien due à la présence de l'échangeur ;

2° que l'échangeur employé sous sa forme chlorée et non sous sa forme basique ne donne aucun résultat : la partie active de l'échangeur est donc bien son groupement basique.

Echangeur fort (Amberlite IRA-400). — Avec cet échangeur la réaction de crotonisation se fait beaucoup plus difficilement. A 125°-130° C elle est pratiquement nulle. Elle s'amorce péniblement vers 145° C. En traitant 200 g d'œnanthol + 10 g d'échangeur IRA-400 pendant une heure à la température de 145°-150°, nous avons obtenu les résultats suivants : œnanthol récupéré (120 g), œnanthylidène-œnanthol (30 g).

Cet échangeur, quoique fort, est bien moins efficace à chaud que l'échangeur IR-4B, faible ; ce qui montre que l'action de l'échangeur ne dépend pas seulement de sa fonction basique, mais également de la constitution de la résine de support.

Emploi des échangeurs de cations.

Les échangeurs de cations forts (résines sulfonées) sont les seuls qui donnent des résultats intéressants. Avec l'échangeur IR-120 (polystyrolène sulfoné) la réaction se fait bien à température assez élevée (vers 145° C). On maintient le mélange œnanthol-échangeur pendant une heure à cette température. 200 g d'œnanthol et 10 g d'échangeur ont donné les résultats suivants : œnanthol récupéré (35 g), œnanthylidène-œnanthol (105 g).

L'échangeur s'est en partie dissous dans la solution. Un échangeur de cations carboxylé (échangeur faible) n'a donné aucun résultat.

Méthode à la température ambiante.

La seule méthode qui donne quelques résultats est la méthode en colonne. Nous avons préparé trois colonnes chargées chacune avec l'un des échangeurs employés précédemment. On laisse passer lentement 100 g d'œnanthol sur chaque colonne et l'on recycle plusieurs fois. On peut se rendre compte du progrès de la condensation par la variation de l'indice de réfraction.

Emploi des échangeurs d'anions :

Colonne IRA-400 (Ech. basique fort). — On observe un échauffement de la colonne, surtout au début. Variations de l'indice de réfraction :

Indice de départ. .	1,420	Fin du 5e cycle. .	1,447
Fin du 1er cycle. .	1,436	» 6e » . .	1,452
» 3e » . .	1,440	» 7e » . .	1,452

La distillation fractionnée donne surtout de l'œnanthylidène-œnanthol. Rendement 28,7 p. 100 du rendement théorique.

Colonne IR-4B (Ech. basique faible). — La colonne ne s'échauffe pas; la réaction se fait plus lentement. Variations de l'indice de réfraction :

Indice de départ. .	1,420	Fin du 5e cycle. .	1,439
Fin du 1er cycle. .	1,428	» 6e » . .	1,441
» 3e » . .	1,436	» 7e » . .	1,442

La distillation fractionnée donne également de l'œnanthylidène-œnanthol. Rendement 17,5 p. 100 du rendement théorique.

Emploi des échangeurs de cations :

Colonne IR-120 (Ech. acide fort). — Après sept cyclisations, l'indice de réfraction n'a pratiquement pas varié (1,420 → 1,422), ce qui montre que la condensation n'a pas eu lieu. La distillation donne uniquement de l'œnanthol.

De ce qui précède, on voit que, à la température ambiante, c'est l'échangeur d'anions fort qui est le plus efficace, alors qu'il n'avait presque pas d'action à chaud. Par contre, l'échangeur de cations fort, assez actif à chaud, n'a plus d'action à la température ambiante.

***n*-butanal.** — La crotonisation du *n*-butanal donne de l'éthyl-2 hexène-2 al avec formation de l'aldol comme produit intermédiaire :

$$2CH_3.(CH_2)_2.CHO \rightarrow CH_3.(CH_2)_2.CHOH.CH(C_2H_5)CHO \quad \text{(aldol)}$$
$$CH_3.(CH_2)_2.CHOH.CH(C_2H_5)CHO \rightarrow CH_3.(CH_2)_2.CH : C(C_2H_5)CHO + H_2O.$$

L'aldol est un produit instable qui se déshydrate sous l'influence de la chaleur pour donner l'éthyl-2 hexène-2 al. Ordinairement, la condensation se fait soit en agitant le butanal avec une solution de NaOH assez diluée, soit en traitant le butanal par H_2SO_4 à 16 p. 100 à 120° C, par HCl fumant à 90° C en tube scellé ([2]).

([2]) RAUPENSCAUCH, *M.*, 1887, **8**, 108.

Condensation a l'aide des échangeurs. — Le butanal employé dans nos essais a été préparé au Laboratoire en faisant passer des vapeurs d'alcool butylique avec un courant d'air dans un tube en fer chauffé à 350° et contenant un catalyseur d'oxydation (cuivre réduit monté sur laine d'amiante). Nous avons employé également du butanal du commerce fraîchement distillé.

Méthode a chaud

Emploi des échangeurs d'anions.

Echangeur faible (IR-4B). — Afin de pouvoir nous maintenir à la température voisine de 125° C (température optima pour IR-4B), nous avons dû opérer dans une bombe hermétique en fer chauffée à l'étuve.

Résultats obtenus. — 200 g de butanal et 10 g de IR-4B sont maintenus pendant 3 heures à une température voisine de 125°. On obtient par fractionnement : butanal récupéré (20 g), éthyl-2 hexène-2 al (95 g).

Caractéristiques du produit obtenu :

Eb = 175° C; $n_D^{20} = 1{,}452$.

Analyse de la dinitrophénylhydrazone correspondante :

Dosage de N : Tr. p. 100 : 18,16. — Calc. : 18,30.

Des essais effectués avec le même échangeur, mais à des températures moins élevées, donnent des rendements inférieurs :

34 p. 100 à 95° C ; 23 p. 100 à 75° C ; 14 p. 100 à 65° C.

Echangeur fort (IRA-400). — A la température de 125°-130° C, la condensation ne se produit pas. A la température de 140°-150° C, on observe une forte résinification ; l'échangeur a augmenté considérablement de volume. Il semble que l'échangeur se soit copolymérisé avec le butanal.

Emploi des échangeurs de cations :

Seuls les échangeurs forts sont efficaces. 100 g de butanal et 5 g de IR-120 traités dans les mêmes conditions que précédemment ont donné : butanal récupéré (27 g), éthyl-2 hexène-2 al (45 g).

Pour comparer, de façon plus précise, l'efficacité des divers échangeurs, nous avons fait trois expériences en parallèle, à la température de 75° C (temp. d'ébul. du butanal), et nous avons continué la réaction pendant trois heures. Dans chaque cas, nous faisons réagir 10 g d'échangeur sur 200 g de butanal.

Résultats obtenus :

	Ech. de cations fort : IR-120	Ech. d'anions faible : IR-4B	Ech. d'anions fort : IRA-400
Butanal résiduel . .	54 g	108 g	145 g
Ethyl-2 hexène-2 al .	88 »	35 »	12 »
Résidus et pertes . .	35 »	52 »	43 »

Ces résultats montrent que, à chaud, les échangeurs de cations forts sont les meilleurs catalyseurs de condensation du butanal. L'échangeur d'anions fort, au contraire, n'a presque pas d'action. Dans tous ces essais à chaud, nous n'avons pas réussi à mettre en évidence la formation de butyraldol, même en fractionnant sous vide. Il est probable que sous l'influence de la chaleur, l'aldol se déshydrate et donne directement le dérivé crotonique.

Méthode à la température ambiante.

Dans le cas du butanal, le procédé par simple contact et le procédé en colonne donnent tous deux des résultats intéressants.

Emploi de IRA-400 (Ech. basique fort). — Si l'on fait passer le butanal sur une colonne chargée d'échangeur IRA-400, on observe une élévation de température considérable qui se transmet peu à peu de haut en bas de la colonne et provoque même l'ébullition du butanal en certains points. Dès la première cyclisation, la réaction est terminée, comme en témoigne la stabilisation de l'indice de réfraction :

$$1{,}384 \rightarrow 1{,}456 \rightarrow 1{,}455 \rightarrow 1{,}455 \rightarrow 1{,}455.$$

Le mélange obtenu, après élimination de l'eau par décantation et séchage, est soumis à la distillation fractionnée sous vide afin de permettre la séparation éventuelle du butyraldol.

Résultats. — A partir de 100 g de butanal on obtient : éthyl-2 hexène-2 al (38 g).

$Eb_3 = 67°\text{-}70°$ C; $n_D^{20} = 1{,}452$.

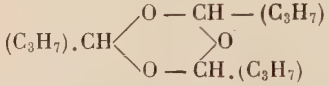
Le mélange ne semble pas contenir de butyraldol dont le point d'ébullition serait : $Eb_3 = 86°\text{-}88°$ C et l'indice $n_D^{20} = 1{,}331$. Par contre, une quantité importante de butanal s'est résinifiée dans la colonne.

On reprend les mêmes expériences mais en mettant simplement le

butanal en contact avec l'échangeur dans un récipient fermé que l'on agite périodiquement. On observe un léger échauffement au début. Après trois jours, l'indice de réfraction reste sensiblement constant. On fractionne le mélange obtenu.

Résultats. — 100 g de butanal en contact avec 30 g de IRA-400 pendant trois jours donnent : butanal récupéré (16 g), éthyl-2 hexène-2 al (27 g), $Eb_3 = 64°\text{-}65°$ C ; $n_D^{20} = 1{,}451$, butyraldol (30 g), $Eb_3 = 87°\text{-}88°$ C ; $n_D^{20} = 1{,}442$.

Le résidu est un liquide visqueux, bouillant aux environs de 230° C, en donnant du butanal par dépolymérisation. Il est probable que ce résidu est en grande partie formé du trimère du butanal :



D'après ces résultats, on voit que dans le procédé en colonne, la réaction est beaucoup plus active que dans le procédé par contact simple. Cela peut s'interpréter de la façon suivante : dans la colonne, le contact avec l'échangeur est progressif ; au sommet les molécules de butanal se condensent pour donner le butyraldol ; elles se trouvent ensuite en contact avec de nouvelles couches d'échangeur et la condensation se poursuit, ce qui expliquerait la décomposition du butyraldol en éthyl-2 hexène-2 al.

Dans le procédé par simple contact, au contraire, toute la masse de l'échangeur entre en action dès le début et catalyse à la fois la formation de butyraldol et la déshydratation partielle de ce dernier.

Emploi de IR-4B (Ech. basique faible). — On obtient des résultats analogues à ceux du cas précédent, mais l'action est beaucoup plus lente. Si l'on fait passer le butanal *sur une colonne* chargée de IR-4B, il n'y a presque pas d'échauffement. L'indice de réfraction se stabilise seulement après plusieurs cyclisations ; nous donnons ici les indices relevés après chaque cyclisation :

$$1{,}384 \rightarrow 1{,}396 \rightarrow 1{,}406 \rightarrow 1{,}416 \rightarrow 1{,}418 \rightarrow 1{,}419.$$

Résultats. — A partir de 100 g de butanal on obtient par distillation fractionnée : éthyl-2 hexène-2 al (13 g).

Le mélange distillé ne semble pas contenir de butyraldol.

Le procédé par *simple contact* et agitation périodique donne au contraire un mélange de butyraldol et d'éthyl-2 hexène-2 al.

100 g de butanal en contact avec 30 g de IR-4B pendant trois jours ont donné : butanal récupéré (26 g), éthyl-2 hexène-2 al (18 g), butyraldol (24 g).

L'échangeur basique faible IR-4B donne des résultats comparables à ceux de l'échangeur basique fort IRA-400 mais son activité est

moins grande. On peut remarquer aussi que dans le procédé par simple contact il se forme une proportion plus importante de butyraldol.

Emploi de IR-120 (Ech. acide fort). — Cet échangeur n'a pratiquement pas d'action à la température ambiante, tandis qu'à chaud il est le plus efficace. Dans le procédé *en colonne* on n'observe presque pas de variation de l'indice même après plusieurs cyclisations. Variations observées :

$$1{,}384 \rightarrow 1{,}386 \rightarrow 1{,}389 \rightarrow 1{,}391 \rightarrow 1{,}392 \rightarrow 1{,}393.$$

La distillation redonne presque uniquement du butanal.

Le procédé *par contact* ne semble pas donner de résultats appréciables même après une semaine.

Acétaldéhyde. — L'étude de cet aldéhyde présente quelques difficultés du fait de sa grande volatilité (Eb = 20°8) et de la facilité avec laquelle il se polymérise. Il est connu depuis longtemps que, par l'action des alcalis caustiques en solution diluée, on obtient l'aldol ($CH_3-CHOH-CH_2-CHO$), la méthyl-acroléine ($CH_3-CH=CH-CHO$) et toute une série de polymères solides mal définis connus sous le nom de résines d'aldéhyde. La résinification dépend de la température et de l'alcalinité de la solution employée. Il faut noter aussi que l'aldol se déshydrate facilement (à 80°-84°) pour donner l'aldéhyde crotonique ([3]).

Condensation a l'aide des échangeurs d'ions. — L'acétaldéhyde employé dans nos essais est obtenu par dépolymérisation du paraldéhyde chauffé au bain-marie en présence de quelques gouttes de SO_4H_2 concentré. Comme précédemment, nous avons fait des essais à chaud et à la température ambiante.

Méthode a chaud. — Les essais sont effectués aux environs de 130° C dans une bombe hermétique en fer. Seul l'échangeur basique faible IR-4B nous a donné des résultats.

200 g d'acétaldéhyde sont traités par 10 g de cet échangeur. Le mélange obtenu est fractionné sous vide pour ne pas décomposer l'aldol. Le fractionnement a permis d'isoler :

1° 20 g d'un liquide homogène très corrosif et lacrymogène dont les caractéristiques sont :

$$Eb_{10} = 44°\text{-}47°\ C; \qquad n_D^{20} = 1{,}437,$$

c'est l'aldéhyde crotonique ($CH_3 - CH = CH - CHO$).

([3]) Grignard et Reif, *Bull. Soc. Chim.*, 1908 [4], 3, 116.

2° 32 g d'un liquide plus visqueux :

$$Eb_{15} = 70^{\circ}\ C\ ; \qquad n_D^{20} = 1{,}457,$$

c'est l'acétaldol ($CH_3 - CHOH - CH_2 - CHO$).

3° Il reste dans la bombe une quantité assez importante de résine.

En opérant à température plus basse, la proportion d'aldol augmente ; c'est ainsi que, à 70° C, nous avons obtenu 45 g d'aldol et 12 g d'aldéhyde crotonique à partir de 200 g d'acétaldéhyde.

L'échangeur basique fort IRA-400 donne seulement une très petite quantité d'aldéhyde crotonique.

L'échangeur acide fort IR-120 provoque une résinification abondante.

L'échangeur acide faible IR-50 ne donne aucun résultat.

Méthode a la température ambiante. — A cause de la grande volatilité de l'acétaldéhyde, il n'est guère possible d'employer le procédé en colonne : la réaction est tellement vive qu'elle provoque la volatilisation d'une partie de l'acétaldéhyde tandis que l'autre partie se résinifie dans la colonne et l'obture.

Cependant on peut tourner la difficulté en diluant l'acétaldéhyde dans un solvant inerte tel que le toluène. Suivant la dilution, on obtient les mélanges d'aldéhyde crotonique et d'aldol d'autant plus riches en aldol que la dilution est plus grande. Les rendements sont faibles et la séparation des produits se complique du fait de la présence du solvant qu'il est difficile d'éliminer.

La méthode par contact donne au contraire de bons résultats.

Echangeur basique fort IRA-400. — 100 g d'acétaldéhyde sont laissés en contact pendant une semaine avec 30 g de IRA-400. Le mélange obtenu donne par fractionnement : aldéhyde crotonique (15 g) ($Eb_{10} = 45^{\circ}$-47° C ; $n_D^{20} = 1{,}437$) ; acétaldol (8 g) ($Eb_{15} = 71^{\circ}$ C ; $n_D^{20} = 1{,}457$).

Echangeur basique faible IR-4B. — Dans les mêmes conditions, on obtient : aldéhyde crotonique (7 g), acétaldol (19 g).

Echangeur acide fort IR-120. — Dès que l'acétaldéhyde est mis en contact avec l'échangeur acide, on observe un échauffement considérable qui dure environ une demi-heure. Après trois jours de contact on sépare l'échangeur et la distillation donne un liquide dont les caractéristiques sont les suivantes :

$$Eb = 122^{\circ}\text{-}123^{\circ}\ C\ ; \qquad n_D^{20} = 1{,}405.$$

C'est le *paraldéhyde*.

A partir de 200 g d'acétaldéhyde, on obtient 112 g de paraldéhyde : ce résultat est tout à fait comparable à l'action de quelques gouttes

d'acide sulfurique qui suffisent pour transformer l'acétaldéhyde en paraldéhyde à froid.

Réciproquement, si l'on traite à chaud le paraldéhyde par un échangeur acide fort, il y a dépolymérisation et l'on obtient l'acétaldéhyde : analogie avec le phénomène de dépolymérisation provoqué à chaud par quelques gouttes d'acide sulfurique concentré.

***n*-hexanal.** — Le produit principal de la condensation est le butyl-2 octène-2 al :

$$2CH_3 - (CH_2)_4 - CHO \rightarrow CH_3.(CH_2)_4.CH : C(C_4H_9)CHO + H_2O$$

dont les caractéristiques sont : $Eb_5 = 117°\text{-}119°$ C ; $n_D^{20} = 1{,}455 - 1{,}457$.

Condensation a l'aide des échangeurs. — Les résultats obtenus sont comparables à ceux que donne le butanal ; cependant la réaction est plus lente et il se produit moins de résines.

Méthode a chaud. — Le seul échangeur basique efficace est l'échangeur faible IR-4B.

En traitant 100 g d'hexanal par 5 g de IR-4B à 130° C pendant 4 heures, on obtient : butyl-2 octène-2 al (46 g), hexanal récupéré (15 g), eau (4 cm³), résidu et pertes (25 g).

L'échangeur acide fort est également un bon catalyseur : 100 g d'hexanal traitée pendant 2 heures à 125°-130° C par 5 g de IR-120 ont donné : butyl-2 octène-2 al 38 g.

Méthode a la température ambiante. — La seule méthode donnant des résultats appréciables est la méthode *en colonne* avec l'échangeur basique fort IRA-400. La réaction est d'ailleurs beaucoup moins active que dans le cas du butanal ; il n'y a plus d'échauffement de la colonne et la variation de l'indice de réfraction est très lente :

$$1{,}405 \rightarrow 1{,}412 \rightarrow 1{,}416 \rightarrow 1{,}418 \rightarrow 1{,}419 \rightarrow 1{,}419.$$

Le mélange obtenu à partir de 100 g d'hexanal donne par fractionnement : butyl-2 octène-2 al 14 g. Il semble également se former des traces d'hexaldol mais en quantité trop faible pour que nous ayons pu faire la séparation. La méthode par contact n'a donné de résultats avec aucun des échangeurs essayés. Pour terminer cette série nous avons fait des essais avec l'octanal et le décanal.

***n*-octanal.** — Le produit principal de la condensation est l'hexyl-2 décène-2 al :

$$CH_3.(CH_2)_6.CH : C(C_6H_{13})CHO.$$

L'échangeur basique faible IR-4B donne de bons résultats à 120°

130°. A partir de 50 g d'octanal fraîchement distillé, nous avons pu séparer : hexyl-2 décène-2 al (22 g).

Caractéristiques du produit obtenu : $Eb_9 = 166°\text{-}169°$ C ; $n_D^{20} = 1{,}4615$

Analyse de la dinitrophénylhydrazone : composition en N : trouvé p. 100 : 13,17. — Calculé : 13,36.

L'échangeur acide fort IR-120 donne des résultats semblables. A la température ambiante, il ne nous a pas été possible de réaliser la condensation, même après un temps de contact très long.

n-décanal. — L'échangeur basique faible IR-4B et l'échangeur acide fort IR-120 sont tous deux des catalyseurs efficaces à chaud. Le produit de la condensation est l'octyl-2 dodécène-2 al :

$$CH_3.(CH_2)_8.CH : C(C_8H_{17})CHO.$$

50 g de *n*-décanal traitée par 3 g d'échangeur IR-4B à 120°-130° ont permis d'isoler : octyl-2 dodécène-2 al (18 g).

Caractéristiques du produit obtenu : $Eb_{22} = 215°$ C ; $n_D^{20} = 1{,}456$.

Analyse de la dinitrophénylhydrazone : composition en N : trouvé p. 100 : 11,92. — Calculé : 11,81.

A la température ambiante, il ne semble pas se produire de condensation, quels que soient l'échangeur employé et le temps de contact.

Pour compléter cette étude sur les aldéhydes de la série aliphatique, nous avons essayé de condenser ensemble deux aldéhydes différents.

Théoriquement, il y a quatre possibilités que l'on peut réduire à deux en choisissant l'un des deux aldéhydes avec une ramification sur le carbone voisin de la fonction aldéhyde :

$$(R - \underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{CH}} - CHO)$$

Avec les échangeurs acides ou basiques, il n'a pas été possible de réaliser ce genre de condensation : quels que soient les aldéhydes mis en présence, la condensation se fait toujours entre molécules semblables.

Résumé des essais

Butanal et éthyl-hexénal avec IR-4B ou IR-120 à 120°-130° C. — Il se forme uniquement de l'éthyl-2 hexène-2 al, résultant de la condensation du butanal sur lui-même.

Hexanal et éthyl-butanal : dans les mêmes conditions donnent uniquement du butyl-2 octène-2 al.

Aldéhydes aliphatiques

1° *Méthode à chaud.*

	Echangeur employé	Température (en °C)	Temps de réaction	Corps obtenu	Rendement (en p. 100)
Œnanthol	Basique faible	130	1 heure	Œnanthylidène-Œnanthol	40,2
	Acide fort	150	1 heure	Œnanthylidène-Œnanthol	57
	Basique fort	145	1 heure	Œnanthylidène-Œnanthol	16,3
Butanal	Basique faible	130	3 heures	Ethyl-2 hexène-2 al	54,3
	Acide fort	150	3 heures	Ethyl-2 hexène-2 al	51,3
	Basique fort	145	3 heures	Résinification	
Acétaldéhyde	Basique faible	130	3 heures	Acétaldol-Méthyl-Acroléine	16
	Acide fort	135	3 heures	Résinification	12,6
Hexanol	Basique faible	130	2 heures	Butyl-2 Octène-2 al	61,5
	Acide fort	150	2 heures	Butyl-2 Octène-2 al	41,7
Octanal	Basique faible	130	3 heures	Hexyl-2 décène-2 al	47,2
Décanal	Basique faible	130	3 heures	Octyl-2 Dodécène-2 al	39,3

2° *Méthode à température ambiante.*

	Echangeur employé	Méthode	Corps obtenu	Rendement (en p. 100)
Œnanthol	Basique fort	Colonne	Œnanthylidène-Œnanthol	28,7
	Basique faible	Colonne	Œnanthylidène-Œnanthol	17,5
	Acide fort	Colonne	Pas de réaction	
Butanal	Basique fort	Colonne	Ethyl-2 hexène-2 al	43,4
		Contact	Ethyl-2 hexène-2 al	30,8
			Butyraldol	30
	Basique faible	Colonne	Ethyl-2 hexène 2 al	14,8
		Contact	Ethyl-2 hexène-2 al	20,5
			Butyraldol	24
	Acide fort	Colonne	Pas de réaction	
		Contact	Pas de réaction	
Acétaldéhyde	Basique fort	Contact	Méthyl-acroléine	18,6
			Acétaldol	8
	Basique faible	Contact	Méthyl-acroléine	8,8
			Acétaldol	19
	Acide fort	Contact	Paraldéhyde	56
Hexanal	Basique fort	Colonne	Butyl-2 Octène-2 al	15,4
			Hexaldol	2 à 3

Remarque. — Les rendements sont exprimés en pour cent du rendement théorique.

Butanal et œnanthol : dans les mêmes conditions donnent à la fois les deux condensations : éthyl-2 hexène-2 al et œnanthylidène-œnanthol, mais pas de combinaison mixte.

Il en est de même pour les autres condensations essayées : butanal + hexanal ; hexanal + œnanthol ; acétaldéhyde + butanal...

Les échangeurs acides ou basiques ne sont pas des catalyseurs assez puissants pour provoquer la condensation mixte des aldéhydes.

Benzaldéhyde et aldéhydes aliphatiques. — Dans ce paragraphe, nous étudions la condensation du benzaldéhyde avec quelques aldéhydes aliphatiques saturés.

Les échangeurs employés sont les mêmes que dans le paragraphe précédent : deux échangeurs d'anions : IRA-400 (fort) et IR-4B (faible) et un échangeur de cations : IR-120 (fort). Dans chaque cas, nous employons successivement la méthode à chaud et la méthode à la température ambiante.

Benzaldéhyde et n-butanal. — Les possibilités de réaction sont les suivantes :

a) Crotonisation du butanal sur lui-même pour donner l'éthyl-2 hexène-2 al dont il a déjà été traité.

b) Crotonisation du butanal avec le benzaldéhyde pour donner l'aldéhyde éthyl-cinnamique :

$$C_6H_5.CHO + C_2H_5.CH_2.CHO \rightarrow C_6H_5.CH : C(C_2H_5)CHO + H_2O.$$

Nous avons remarqué, de plus, la formation d'une quantité assez importante d'acide benzoïque ; nous avons vérifié que cet acide benzoïque ne provient pas d'une réaction de Cannizzaro catalysée par l'échangeur ($2C_6H_5—CHO + H_2O \rightarrow C_6H_5—COOH + C_6H_5—CH_2—OH$) ; il ne nous a pas été possible, en effet, de mettre en évidence la formation d'alcool benzylique. Cet acide benzoïque semble résulter de l'oxydation du benzaldéhyde ; on sait qu'elle se produit aussi sans le concours d'échangeurs par simple chauffage du benzaldéhyde.

Notre but principal étant d'obtenir l'aldéhyde éthyl-cinnamique, nous avons essayé d'éviter la formation d'éthyl-2 hexène-2 al ; pour cela, nous avons modifié notre dispositif expérimental dans le traitement à chaud, en introduisant le butanal goutte à goutte dans le mélange : échangeur + benzaldéhyde, chauffé à température convenable. Nous pensions que le butanal en présence d'un grand excès de benzaldéhyde donnerait plus facilement l'aldéhyde éthyl-cinnamique, ce qui ne s'est réalisé que très imparfaitement.

Méthode a chaud

Emploi des échangeurs d'anions.

Echangeur faible (IR-4B). — On chauffe le mélange benzaldéhyde + échangeur jusqu'à 110° C et à ce moment on commence l'addition de butanal. On arrête la réaction lorsque l'évolution d'eau a cessé. La température s'est élevée jusqu'à 125° C.

Afin d'éliminer l'acide benzoïque formé par réaction secondaire, nous avons traité le mélange obtenu par une solution aqueuse chaude de CO_3Na_2 ; le benzoate de Na soluble passe dans la couche aqueuse que l'on décante. La présence de l'acide benzoïque est mise en évidence en traitant la solution aqueuse de benzoate par un acide minéral fort : l'acide benzoïque, peu soluble, précipite.

La distillation de la partie huileuse, séchée sur sulfate de Na anhydre donne un premier mélange passant entre 165°-185° C. Ce mélange, traité de nouveau avec soin, nous a permis de séparer l'éthyl-2 hexène-2 al (Eb = 172°-174°) et le benzaldéhyde. Cette séparation est laborieuse, car les points d'ébullition sont très rapprochés. Le résidu est fractionné sous vide de 5 mm et donne une huile jaune que nous avons identifiée comme étant l'aldéhyde éthyl-cinnamique.

Résultats obtenus. — A partir de 100 g de benzaldéhyde + 100 g de butanal traités par 10 g de IR-4B, on obtient :

1° Ethyl-2 hexène-2 al (46 g) (souillé de C_6H_5 — CHO) :

$$Eb = 172°\text{-}174° ; \qquad n_D^{20} = 1{,}468 \text{ (au lieu de } 1{,}452).$$

2° Aldéhyde éthyl-cinnamique (8 g) :

$$Eb_5 = 125°\text{-}127° ; \qquad n_D^{20} = 1{,}578.$$

Echangeur fort (IRA-400). — Cet échangeur fort n'a pratiquement pas d'effet à chaud. Il se forme seulement une très petite quantité d'éthyl-2 hexène-2 al.

Emploi des échangeurs de cations.

Les seuls échangeurs acides qui donnent des résultats à chaud sont les échangeurs forts ; nous avons employé IR-120.

Résultats obtenus. — 100 g de benzaldéhyde + 100 g de butanal chauffés à 130°-140° C avec 10 g d'échangeur IR-120 ont donné par fractionnement : éthyl-2 hexène-2 al (30 g) (souillé de C_6H_5 — CHO), aldéhyde cinnamique (25 g).

On voit que, en présence d'échangeurs basiques à chaud, il y a surtout condensation du butanal sur lui-même (formation d'éthyl-2 hexène-2 al) ; l'échangeur acide catalyse les deux condensations (formation d'éthyl-2 hexène-2 al et d'aldéhyde éthyl-cinnamique).

MÉTHODE A LA TEMPÉRATURE AMBIANTE

Procédé en colonne. — On prépare trois colonnes avec les trois échangeurs IR-120, IR-4B et IRA-400. Sur chaque colonne on fait passer un mélange de benzaldéhyde (100 g) et de butanal (80 g).

Colonne IRA-400. — La colonne s'échauffe ; le mélange obtenu est trouble ; il se sépare une couche aqueuse. La distillation fractionnée, sous vide, donne : éthyl-2 hexène-2 al (40 g) souillé de $C_6H_5 - CHO$, aldéhyde éthyl-cinnamique (45 g).

Colonne IR 4B. — Cette réaction est moins active que dans le cas précédent ; la distillation fractionnée permet de séparer : éthyl-2 hexène-2 al (28 g).

Il ne semble pas s'être formé d'aldéhyde éthyl-cinnamique.

Colonne IR-120. — Cette colonne chargée d'un échangeur acide fort ne donne aucun résultat, même après plusieurs cyclisations. La distillation fractionnée redonne les produits de départ.

Procédé par contact. — Ce procédé ne donne pas de résultats intéressants : l'action est très lente et les résultats obtenus presque nuls.

De ces essais, il résulte que, à la température ambiante, l'échangeur basique fort IRA-400 est le catalyseur le plus efficace.

L'échangeur acide IR-120, qui avait donné de bons résultats à chaud, n'a plus d'action.

Benzaldéhyde et heptanal. — Par analogie avec le cas précédent, les deux réactions principales possibles sont : la formation d'œnanthylidène-œnanthol et celle de l'aldéhyde alpha-amyl-cinnamique :

$$C_6H_5.CH : C(C_5H_{11})CHO.$$

Il y a également formation d'acide benzoïque comme réaction secondaire.

MÉTHODE A CHAUD. — En appliquant la même méthode que dans le cas précédent, on arrive aux résultats suivants :

L'échangeur acide fort IR-120 donne un mélange d'œnanthylidène-œnanthol et d'aldéhyde alpha-amyl-cinnamique.

100 g d'œnanthol, 100 g de benzaldéhyde et 10 g de IR-120 ont donné : œnanthylidène-œnanthol (25 g), aldéhyde alpha-amyl-cinnamique (26 g).

L'échangeur basique faible IR-4B dans les mêmes conditions a donné surtout de l'œnanthylidène œnanthol avec très peu d'aldéhyde alpha-amyl-cinnamique : œnanthylidène-œnanthol (45 g) ; $Eb = 279°$-$280°$ C ; $n_D^{20} = 1{,}462$ (au lieu de 1,460) ; aldéhyde alpha-amyl-cinnamique (5 g) ; $Eb_4 = 138°$-$140°$ C ; $n_D^{20} = 1{,}539$ (au lieu de 1,552).

L'œnanthylidène-œnanthol et l'aldéhyde alpha-amyl-cinnamique ont des points d'ébullition très rapprochés. Malgré plusieurs fractionnements successifs nous n'avons pu réaliser une séparation complète des deux produits ; ce qui explique les écarts observés dans nos indices de réfraction.

L'échangeur basique fort IRA-400 n'a donné aucun résultat.

Méthode a la température ambiante

Le procédé en colonne donne une faible proportion d'œnanthylidène-œnanthol avec l'échangeur basique fort IRA-400 ; il ne semble pas se former d'aldéhyde alpha-amyl-cinnamique.

Avec les autres échangeurs : basique faible IR-4B, acide fort IR-120, les résultats sont pratiquement nuls.

Le procédé par contact s'est montré inefficace quel que soit l'échangeur employé. Même après trois semaines de contact, l'indice de réfraction du mélange est resté sensiblement le même et la distillation fractionnée redonne les produits de départ.

Benzaldéhyde et acétaldéhyde. — Les deux principales condensations possibles sont :

1° la crotonisation de l'acétaldéhyde sur lui-même pour donner la méthyl-acroléine ;

2° la crotonisation du benzaldéhyde avec l'acétaldéhyde pour donner l'aldéhyde cinnamique ($C_6H_5 — CH = CH — CHO$).

Méthode a chaud. — La condensation se fait dans la bombe hermétique chauffée à l'étuve aux environs de 110° C.

Echangeur acide fort IR-120. — Le produit principal de la condensation est la résine d'aldéhyde, résultant de la polymérisation de l'acétaldéhyde. Il se forme également une faible quantité de méthyl-acroléine, mais nous n'avons pu mettre en évidence la formation d'aldéhyde cinnamique. Il semble que la présence de l'échangeur acide fort catalyse surtout la résinification de l'acétaldéhyde, ce que nous avions déjà remarqué en étudiant la condensation de cet aldéhyde sur lui-même.

Echangeur basique faible IR-4B. — Cet échangeur donne un mélange de méthyl-acroléine et d'aldéhyde cinnamique ; cependant, les rendements sont assez faibles, principalement à cause de la résinification.

100 g de benzaldéhyde, 50 g d'acétaldéhyde et 10 g de IR-4B sont maintenus pendant deux heures à 110°-115° C. Après séparation de l'acide benzoïque par une solution de CO_3Na_2, 10 p. 100, la distilla-

1° *Méthode à chaud.*

	Echangeur employé	Température (en °C)	Temps de réaction	Corps obtenu	Rendement (en p. 100)
Benzaldéhyde + Butanal	Basique faible	110-125	3 heures	Ethyl-2 hexène-2 al Ald. éthyl-cinnamique	52,5 calc. sur Butanal 5,3 calc. sur Benzaldéhyde
	Acide fort	130-140	3 heures	Ethyl-2 hexène-2 al Ald. éthyl-cinnamique	34,3 calc. sur Butanal 16,5 calc. sur Benzaldéhyde
	Basique fort	115-125	4 heures	Pas de réaction	
Benzaldéhyde + Heptanal	Basique faible	110-125	3 heures	Œnanthylidène-Œnanthol Ald. amyl-cinnamique	48,8 calc. sur Heptanal 2,4 calc. sur Benzaldéhyde
	Acide fort	130-140	3 heures	Œnanthylidène-Œnanthol Ald. amyl-cinnamique	27,1 calc. sur Heptanal 12,5 calc sur Benzaldéhyde
	Basique fort	115-125	4 heures	Pas de réaction	
Benzaldéhyde + Acétaldéhyde	Basique faible	110-115	2 heures	Méthyl-acroléine Ald. cinnamique	12,5 calc. sur Acétaldéhyde 12,8 calc. sur Benzaldéhyde
	Acide fort	110-115	3 heures	Méthyl-acroléine	8,6 calc. sur Acétaldéhyde
	Basique fort	110-115	4 heures	Pas de réaction	

2° *Méthode à température ambiante.*

	Echangeur employé	Méthode	Corps obtenu	Rendement (en p. 100)
Benzaldéhyde + Butanal	Basique fort	Colonne	Ethyl-2 hexène-2 al Ald. éthyl-cinnamique	45,7 calc. sur Butanal 29,8 calc. sur Benzaldéhyde
	Basique faible	Colonne	Ethyl-2 hexène-2 al	32 calc. sur Butanal
	Acide fort	Colonne	Sans action	
Benzaldéhyde + Heptanal	Basique fort	Colonne	Œnanthylidène-Œnanthol	7,4 calc. sur Œnanthol
	Basique faible	Colonne	Sans action	
	Acide fort	Colonne	Sans action	
Benzaldéhyde + Acétaldéhyde	Basique fort	Colonne	Méthyl-acroléine Acétaldol	12,3 calc. sur Acétaldéhyde 9,4
	Basique faible	Colonne	Méthyl-acroléine Acétaldol	10,7 calc. sur Acétaldéhyde 6,3
	Acide fort	Colonne	Paraldéhyde	24,3 calc. sur Acétaldéhyde

tion permet de séparer : aldéhyde crotonique (10 g) ; $Eb_{10} = 45°\text{-}47°$ C ; $n_D^{20} = 1{,}437$; aldéhyde cinnamique (15 g) ; $Eb_3 = 88°\text{-}91°$ C ; $n_D^{20} = 1{,}618$.

En opérant à température plus basse (50°-70° C) les rendements sont sensiblement améliorés et l'on observe de plus la formation d'une faible proportion d'*acétaldol*.

Echangeur basique fort IRA-400. — Cet échangeur ne donne pas de résultats appréciables à chaud.

Méthode a la température ambiante. — Cette méthode ne donne pas de bons résultats à cause de la trop grande réactivité de l'acétaldéhyde, même à la température ambiante.

Procédé en colonne.

L'échangeur acide fort IR-120 donne surtout du paraldébyde, trimère de l'acétaldéhyde.

*Les échangeurs basiques IR-4*B *et IRA-400* donnent de l'acétaldol et de la méthyl-acroléine ; mais il ne semble pas se former d'aldéhyde cinnamique.

Procédé par contact.

Conduit sensiblement aux mêmes résultats.

D'une façon générale, la condensation du benzaldéhyde avec les aldéhydes aliphatiques se réalise très difficilement, quel que soit l'échangeur employé ; cela tient surtout à la grande affinité des aldéhydes aliphatiques entre eux. Seul, l'échangeur acide fort est capable de catalyser les deux condensations à chaud avec des rendements intéressants ; tandis qu'à la température ambiante le meilleur catalyseur est l'échangeur basique fort.

Furfural et aldéhydes aliphatiques. — La condensation du furfural avec les aldéhydes aliphatiques se fait généralement en milieu alcalin, parfois aussi en milieu acide. Avec les agents alcalins habituels (soude, potasse, chaux, baryte, alcoolates...) il n'est pas toujours facile de modérer l'alcalinité du milieu, on obtient toujours comme réaction secondaire, des aldéhydes linéaires crotonisés sur eux-mêmes, ce que l'on évite en partie en faisant réagir une proportion de furfural beaucoup plus grande que la théorie ne le prévoit ; il se produit, de plus, des quantités importantes de résines. Les acides comme HCl ou H_2SO_4, peuvent également catalyser des réactions de condensation, mais ont habituellement une action trop brutale et amènent des déshydratations indésirables ; le furfural, en particulier, se polymérise rapidement et parfois avec explosion sous l'influence des acides.

La condensation du furfural avec les aldéhydes aliphatiques a été étudiée par Schmidt ([4]) qui arrivait à des rendements assez faibles. Ivanoff ([5]) a repris les travaux de Schmidt en faisant la condensation à basse température pour éviter l'action polymérisante de la soude qui est la cause des mauvais rendements.

Nous avons essayé de réaliser ces mêmes condensations en employant les échangeurs d'ions comme catalyseurs. Nos essais nous ont amenés à la constatation suivante :

L'échangeur basique faible Amberlite IR-4B catalyse aussi bien la condensation du furfural avec les aldéhydes aliphatiques que la condensation des aldéhydes aliphatiques entre eux. Il en résulte un mélange dont il est très difficile de séparer les constituants purs, car les points d'ébullition sont généralement assez rapprochés.

Par contre, en employant *l'échangeur basique fort IRA-400*, il est possible d'obtenir les aldéhydes alpha-furfurylidènes à l'état pur ; cet échangeur, en effet, ne catalyse que très difficilement la condensation des aldéhydes linéaires à chaud.

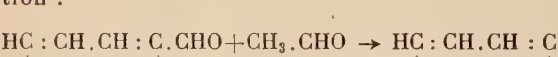
Les échangeurs acides forts (Amberlite IR-120, Dowex 50) ne donnent que des résultats très médiocres ; il semble que la présence de l'échangeur acide fort ait comme effet principal, à chaud, de favoriser la résinification du furfural.

Quelques essais à la température ambiante par le procédé en colonne nous ont donné des résultats sans grand intérêt étant donné l'extrême lenteur de la réaction et la pauvreté des rendements.

Nous avons donc limité notre travail aux essais à chaud et avec l'échangeur basique fort IRA-400 à cause de sa sélectivité.

Résultats expérimentaux.

Furfural et acétaldéhyde. — La condensation se fait suivant l'équation :



Nous avons fait réagir 80 g d'acétaldéhyde sur 130 g de furfural en présence de 10 g d'échangeur IRA-400. La réaction se fait dans la bombe hermétique chauffée pendant 12 heures à 110° C. Il s'est formé une quantité importante de résine. La distillation fractionnée du mélange liquide permet de séparer 8 g d'un produit solide qui, après recristallisation de sa solution aqueuse chaude, a un point de fusion

([4]) Schmidt, *Ber. chem. Gesells.*, 1880, 13, 2342.
([5]) Ivanoff, *Bull. Soc. Chim.*, 1924 [4], 35, 1661.

F = 49°-50° C. Les rendements sont assez mauvais, car les deux produits de départ se résinifient facilement.

Caractéristiques du produit obtenu :

$$Eb_{10} = 36°\text{-}37°\,C\,; \qquad F = 49°\text{-}50°\,C.$$

P. M. par oximation : tr. : 123 ; calc. : 122.
Composition : calc. p. 100 : C, 68,85 ; H, 4,91. — Tr. : C, 68,83 ; H, 4,95.

Furfural et butanal. — La condensation donne :

HC : CH.CH : C — CH : C(C_2H_5)CHO (alpha-furfurylidène-butanal).
└— O —┘

Le mélange : butanal (30 g) + furfural (32 g) + IRA-400 (12 g) est chauffé aux environs de 135° C. On continue le chauffage jusqu'à ce qu'il n'y ait plus évolution d'eau. Après filtration, on fractionne sous vide et l'on obtient 22 g d'un liquide dont les caractéristiques sont les suivantes :

$Eb_{760} = 228°\text{-}229°5$ C	(Ivanoff) $Eb_{760} = 234°\text{-}235°$ C (corrigé)
$Eb_2 = 94°\text{-}96°5$ C	$Eb_{14} = 112°\text{-}113°$ C
$n_D^{20} = 1{,}596$	$n_D^{20} = 1{,}595$

P. M. par oximation : calc. : 150 ; tr. : 157.
Composition : Calc. p. 100 : C, 72 ; H, 6,66. — Tr. : C, 71,53 ; H, 6,28.

Furfural et hexanal. — Il se forme de l'alpha-furfurylidène-hexanal :

HC : CH.CH : C.CH : C(C_4H_9)CHO.
└— O —┘

110 g d'hexanal, 120 g de furfural et 30 g de IRA-400 sont chauffés à 135° C pendant 4 heures. On filtre et par distillation fractionnée on obtient un produit (36 g) dont le point d'ébullition est : $Eb_{760} = 258°\text{-}259°$ C.

Les autres caractéristiques déterminées sont :

$$n_D^{16} = 1{,}569\,; \qquad n_D^{17,5} = 1{,}568\,; \qquad d_4^{14} = 1{,}019.$$

P. M. par oximation : calc. : 178 ; tr. : 179.
Composition : Calculé p. 100 : C, 74,15 ; H, 7,86. — Tr. : C, 73,70 ; H, 7,98.

Furfural et heptanal. — Il se forme de l'alpha-furfurylidène-heptanal :

HC : CH.CH : C.CH : C(C_5H_{11})CHO.
└— O —┘

Le mode opératoire est toujours le même : 61 g d'heptanal (œnan-

thol) + 100 g de furfural et 22 g de IRA-400 sont chauffés durant 4 heures aux environs de 130° C. Le liquide obtenu (37 g), après purification, a les caractéristiques suivantes :

$Eb_{760} = 274°\text{-}275°$ C	(Ivanoff)	$Eb_{760} = 275°\text{-}276°$ (corrigé)
$Eb_{17} = 151°5$ C		$Eb_{11} = 135°\text{-}136°5$
$d_4^{15} = 1{,}003$		$d_4^{14} = 0{,}976$
$n_D^{20} = 1{,}5575$		$n_D^{14} = 1{,}534$

P. M. par oximation : calc. : 192 ; tr. : 198.
Composition : Calc. p. 100 : C, 75 ; tr. : 8,53. — Tr. : C, 74,95 ; H, 8,30.

Furfural et octanal. — On obtient l'alpha-furfurylidène-octanal :

$$HC : CH.CH : C.CH : C(C_6H_{15})CHO$$
$$\quad\quad\quad

produits des deux condensations possibles : condensation des aliphatiques sur eux-mêmes et condensation mixte

Les échangeurs acides ont également été essayés, mais les résultats sont presque nuls.

Synthèse des résultats obtenus.

Dans cette première partie nous avons étudié l'effet catalytique des échangeurs acides ou basiques sur la condensation d'aldéhydes appartenant à trois séries différentes. Nos observations peuven se résumer de la façon suivante :

Dans la série aliphatique. — La condensation *se fait bien à chaud*, soit avec les échangeurs basiques faibles (fonction $-NH_2$), soit avec les échangeurs acides forts (sulfonés) : il semble même que ces derniers soient plus actifs. Au contraire, l'échangeur basique fort n'a presque pas d'action. La condensation à chaud conduit directement à la crotonisation, sans qu'il soit possible de mettre en évidence la formation d'aldol.

A la température ambiante, au contraire, c'est l'échangeur basique fort qui est le plus actif ; l'échangeur acide n'a pratiquement plus d'action. La condensation devient moins facile à mesure que l'on avance dans la série : avec les premiers termes, on observe la formation de l'aldol ; à partir de l'aldéhyde en C_8 les échangeurs n'ont plus d'action à la température ambiante.

Le procédé en colonne est beaucoup plus efficace que le procédé par simple contact, ce que nous avons essayé d'interpréter.

Enfin, avec les échangeurs acides ou basiques, il n'a pas été possible de condenser ensemble deux aldéhydes différents, quelle que soit la méthode employée : la condensation se fait toujours entre molécules semblables.

Dans la série aromatique. — Nous avons choisi la condensation du benzaldéhyde et des aldéhydes aliphatiques saturés. Le problème se complique du fait qu'il y a deux condensations possibles ; de plus, il y a toujours formation d'acide benzoïque à chaud ; nous avons montré que cette formation d'acide benzoïque ne provenait pas d'une réaction de Cannizzaro et qu'elle n'était pas due à la présence de l'échangeur, mais plutôt à l'action de la chaleur.

Les seuls résultats intéressants ont été obtenus à chaud. L'échangeur acide fort (sulfoné) catalyse à la fois les deux condensations possibles, tandis que l'échangeur basique faible catalyse surtout la condensation linéaire, ce qui semble confirmer que, à chaud, l'échangeur acide fort est le plus efficace.

Dans la série hétérocyclique. — Nous avons étudié la condensation du furfural avec les aldéhydes aliphatiques saturés, les essais effectués à chaud nous ont conduit aux constatations suivantes :

L'échangeur acide fort (sulfoné) ne donne pas de résultats intéressants. Si l'action est trop prolongée, on observe une résinification importante du furfural.

L'échangeur basique faible catalyse à la fois les deux condensations possibles : furfural-aldéhyde linéaire et aldéhyde linéaire sur lui-même.

L'échangeur basique fort perd une grande partie de son activité catalytique sous l'influence de la chaleur ; cette constatation a été faite par plusieurs auteurs, notamment par Melvin ([6]). Cependant, il est encore suffisamment actif pour pouvoir catalyser la condensation du furfural et des aldéhydes linéaires, sans avoir d'action sur les autres condensations plus difficiles à réaliser. Il en résulte que cet échangeur a une sélectivité remarquable dans le cas de la condensation du furfural et des aldéhydes linéaires.

De ces observations, on peut tirer les conclusions suivantes :

1° Si l'on veut classer les réactions étudiées par ordre de difficulté croissante, on aura :

a) furfural-aldéhyde linéaires ;
b) aldéhydes linéaires sur eux-mêmes ;
c) benzaldéhyde-aldéhyde linéaires.

2° Si l'on veut classer les échangeurs étudiés par ordre d'activité croissante, on aura :

à chaud :

échangeur basique fort,
échangeur basique faible,
échangeur acide fort (sulfoné) ;

à température ambiante :

échangeur acide fort,
échangeur basique faible,
échangeur basique fort.

Il va de soi que ces conclusions ne concernent que les échangeurs que nous avons employés, bien que des essais effectués avec d'autres échangeurs : Dowex 50 (sulfoné), Amberlite IR-45 (aminé), Amberlite IRA-410 (amine quaternaire), nous aient fourni des résultats comparables.

Chaque échangeur, employé comme catalyseur d'une synthèse organique, possède des caractères qui lui sont propres, ce qui est d'ailleurs le cas pour tous les catalyseurs quels qu'ils soient.

([6]) MELVIN, *Ind. Eng. Chem.*, 1952, **44**, 2870.

DEUXIÈME PARTIE

Etude des différents facteurs qui peuvent influencer l'action catalytique des échangeurs.

Comme nous l'avons vu dans la première partie de ce travail, la vitesse et l'importance de l'action d'un échangeur sont variables suivant les aldéhydes qu'il s'agit de condenser : dans la série aliphatique la réaction se fait déjà à la température ambiante, quoique très lentement; dans la série du benzaldéhyde et dans celle du furfural elle ne se fait guère qu'à chaud. Ces différences proviennent de la difficulté de la réaction envisagée et non de l'échangeur choisi.

Mais on peut se proposer aussi d'étudier le comportement d'un échangeur donné pour une condensation bien définie, si l'on fait varier certains facteurs ayant une influence sur l'action catalytique proprement dite. Parmi ces facteurs, les principaux sont : la *température*, la *quantité d'échangeur employée*, la *durée* de la réaction.

Afin d'avoir des résultats plus nets, nous avons fait nos essais avec l'œnanthol qui permet une marge de température plus étendue. Nous avons, dans chaque cas, étudié en parallèle l'action d'un échangeur basique (IR-4B) et celle d'un échangeur acide (IR-120).

Influence de la température. — Nous nous proposons de déterminer quelle est la température optima pour un échangeur donné dans le cas de la condensation de l'œnanthol.

Nous avons employé le mode opératoire suivant :

5 g d'échangeur fraîchement régénéré et 100 g d'œnanthol sont portés rapidement à la température désirée; on maintient le mélange à cette température pendant une demi-heure, puis on refroidit rapidement; on filtre pour séparer l'échangeur et fractionne sous vide. La quantité d'œnanthylidène-œnanthol obtenue permet d'évaluer l'efficacité de l'échangeur pour la température considérée.

Résultats obtenus : *Avec l'échangeur basique IR-4B.* — Œnanthol : 100 g. Echangeur : 5 g. Durée : 1/2 heure.

Température en °C	Œnanthylidène Œnanthol	P. 100 du rendement théorique
100-105	12 g	13
105-110	16 »	17,4
110-115	22 »	23,9
115-120	27 »	29,3
120-125	32 »	34,8
125-130	33 »	35,7
130-135	32 »	34,8

Au-dessus de 130° C l'échangeur IR-4B se dissout dans le mélange en réaction de sorte que les résultats obtenus n'ont que peu de signification.

D'après ces résultats, on voit que l'échangeur basique IR-4B a son activité maxima à une température voisine de 125° C.

Avec l'échangeur acide IR-120. — Œnanthol : 100 g. IR-120 : 5 g. Durée : 1/2 heure.

Température en °C	Œnanthylidène Œnanthol	P. 100 du rendement théorique
100-105	—	—
—	—	—
—	—	—
115-120	6 g	6,5
120-125	9 »	9,7
125-130	13 »	14,1
130-135	22 »	23,9
135-140	31 »	33,7
140-145	39 »	42,4
145-150	43 »	46,7
150-155	45 »	48,9

L'échangeur IR-120 résiste bien à la température de 150°-155° C. La température optima pour la réaction envisagée paraît au voisinage de 145° C.

Un autre échangeur basique (IR-45) essayé de la même façon, avait son efficacité maxima à la température de 130°-135° C. Pour un autre échangeur de cations (Dowex 50) cette température était de 140°-145° C.

D'après ces résultats, il apparaît que chaque échangeur a une température optima qui lui est propre. On peut remarquer, de plus, que pour les échangeurs acides cette température est plus élevée que pour les échangeurs basiques.

Influence de la quantité d'échangeur. — Connaissant les températures optima des échangeurs étudiés (125°-130° pour IR-4B, 145°-150° pour IR-120) nous nous proposons d'étudier l'effet de la quantité d'échangeur employée.

Il est évident que, au début, la réaction sera d'autant plus rapide que la quantité d'échangeur sera plus considérable : mais on peut se demander si, après un temps suffisamment long, la réaction est plus complète. Pour résoudre ce problème, nous avons opéré de la façon suivante :

100 g d'œnanthol sont chauffés pendant 2 heures avec des quan-

tités variables d'échangeur, la température choisie étant la température optima de l'échangeur expérimenté. On évalue l'importance de la réaction par la quantité d'œnanthylidène-œnanthol obtenue.

Résultats obtenus : *Avec l'échangeur basique IR-4B.* — Œnanthol : 100 g. Température : 125°-130° C. Durée : 2 heures.

Quantité d'échangeur	Œnanthylidène Œnanthol	P. 100 du rendement théorique
1 g	29 g	31,5
3 »	40 »	43,5
5 »	48 »	52,1
8 »	52 »	56,5
10 »	54 »	58,7
15 »	57 »	61,9

Avec l'échangeur acide IR-120. — Œnanthol : 100 g. Température : 145°-150° C. Durée : 2 heures.

Quantité d'échangeur	Œnanthylidène Œnanthol	P. 100 du rendement théorique
1 g	29 g	31,5
3 »	45 »	48,9
5 »	60 »	65,2
8 »	62 »	67,4
10 »	66 »	71,7
15 »	68 »	73,9

Dans l'un et l'autre cas, on remarquera que, à partir d'une certaine quantité (8 à 10 g pour 100 g d'aldéhyde) les résultats varient assez peu avec la quantité d'échangeur mise en jeu.

Ces résultats mettent en évidence le rôle de catalyseur joué par l'échangeur : il ne participe pas directement à la réaction, mais il en augmente la vitesse. Il est évident que plus la quantité d'échangeur est importante, plus la réaction sera rapide ; mais avec une quantité moindre d'échangeur, on arrive plus lentement au même résultat final.

Influence de la durée de la réaction. — La condensation des aldéhydes est une réaction assez lente que la présence de l'échangeur

accélère. Il semble que, au début, l'action de l'échangeur soit beaucoup plus efficace. Pour préciser ce point, nous avons conduit nos expériences de la façon suivante : l'œnanthol est mélangé à l'échangeur choisi et maintenu à la température optima de ce dernier pendant un temps variable (1/2 heure, 1 heure, 1 heure 1/2). Le mélange est ensuite refroidi rapidement ; on filtre et l'on fractionne pour déterminer la quantité d'œnanthylidène-œnanthol formé.

Résultats obtenus : *Avec l'échangeur basique IR-4B.* — Œnanthol : 100 g. Echangeur : 5 g. Température : 125°-130°.

Durée en heures	Œnanthylidène Œnanthol	P. 100 du rendement théorique
0,30	32 g	34,8
1	40 »	43,5
1,30	44 »	47,8
2	49 »	53,2
3	52 »	56,5

Avec l'échangeur acide IR-120. — Œnanthol : 100 g. Echangeur : 5 g. Température : 145°-150°.

Durée en heures	Œnanthylidène Œnanthol	P. 100 du rendement théorique
0,30	50	54,3
1	54,3	59
1,30	59,6	64,7
2	62,5	67,9
3	64,2	69,8

Ces résultats montrent que pour un échangeur employé à sa température optima, la réaction est rapide au début, puis elle se continue de plus en plus lentement ; on n'arrive jamais à une réaction totale : la distillation fractionnée donne toujours de l'œnanthol non entré en réaction. Cependant, la réaction n'est pas une réaction d'équilibre, d'autant moins que l'eau est éliminée au fur et à mesure de sa formation.

L'interprétation la plus simple est la suivante : la composition du mélange varie ; il s'enrichit en œnanthylidène-œnanthol, tandis que la proportion d'œnanthol diminue, de sorte que les chances de rencontre pour deux molécules d'œnanthol deviennent de plus en plus

rares. A cette cause semble s'en ajouter une autre : pour que la réaction ait lieu, il faut que deux molécules d'œnanthol se rencontrent à la surface d'un grain d'échangeur, chaque grain étant entouré d'un film où se manifeste l'action catalytique des groupements actifs ; l'œnanthylidène-œnanthol, plus visqueux, reste plus facilement adhérent au film et forme une couche protectrice de plus en plus dense : il y a encrassage du catalyseur.

Pour compléter cette étude sur le comportement des échangeurs, nous avons essayé si une même quantité d'échangeur pouvait être employée plusieurs fois sans régénération : *a priori*, il doit en être ainsi puisque l'échangeur joue uniquement le rôle de catalyseur.

L'expérience est conduite de la façon suivante : 100 g d'œnanthol et 5 g d'échangeur sont maintenus pendant 1 heure à la température optima de l'échangeur. On sépare ensuite le mélange liquide que l'on fractionne et on recommence l'opération avec l'échangeur ayant déjà servi et une nouvelle portion d'œnanthol frais. L'échangeur peut être recyclé plusieurs fois de la même façon.

Résultats obtenus : *Avec l'échangeur basique IR-4B.* — Œnanthol : 100 g. Echangeur : 5 g. Température : 125°-130°. Durée : 1 heure.

1er essai . . .	37 g	œnanthylidène-œnanthol	
2e » . . .	34 g	»	»
3e » . . .	35 g	»	»
4e » . . .	32 g	»	»
5e » . . .	28 g	»	»
6e » . . .	25 g	»	»

Avec l'échangeur acide IR-120. — Œnanthol : 100 g. Echangeur : 5 g. Température : 145°-150°. Durée : 1 heure.

1er essai . . .	47 g	œnanthylidène-œnanthol	
2e » . . .	44 g	»	»
3e » . . .	43 g	»	»
4e » . . .	40 g	»	»
5e » . . .	35 g	»	»
6e » . . .	29 g	»	»

Ces résultats mettent également en évidence le rôle catalytique de l'échangeur. Après chaque essai, il suffit de laver l'échangeur avec un solvant inerte (toluène, benzène, éther de pétrole...) pour lui rendre son activité, ce qui semble confirmer l'interprétation que nous avons donnée dans le paragraphe précédent : le catalyseur est simplement encrassé par les produits de la réaction ; il n'y a pas inactivation, sinon on serait obligé de régénérer chaque fois l'échangeur à l'aide d'une solution alcaline ou acide.

Synthèse des résultats obtenus. — On peut résumer les résultats obtenus de la façon suivante :

1° Chaque échangeur (acide ou basique) possède une température optima au voisinage de laquelle il atteint son maximum d'activité. Cette température paraît dépendre surtout de la structure de la résine et, par conséquent, du procédé de préparation de cette résine, plutôt que des groupements actifs de l'échangeur.

2° La quantité d'échangeur employée a une influence sur la vitesse de la réaction, mais non sur le résultat final.

3° La durée de la réaction a une influence considérable au début, mais cette influence s'atténue assez rapidement jusqu'à devenir presque nulle. On peut attribuer ce phénomène à l'encrassage de l'échangeur.

4° Un même échangeur peut être employé plusieurs fois sans être régénéré ; un simple lavage suffit pour lui rendre son activité. Cela met en évidence le rôle catalytique joué par l'échangeur.

(Travail exécuté au Laboratoire de Chimie Organique de l'Institut Catholique de Paris).

ÉTUDE DES ASSOCIATIONS MOLÉCULAIRES DANS LA SÉRIE DE LA PHÉNAZINE, EN RELATION AVEC LES PROPRIÉTÉS PHOTOCHIMIQUES (*)

Par Edmond TOROMANOFF

INTRODUCTION

L'anthracène possède deux propriétés photochimiques remarquables, la photooxydation et la photodimérisation par la lumière solaire (1) (2). On sait déjà que la substitution d'un ou de plusieurs carbones par des hétéroatomes dans la molécule d'anthracène est susceptible de modifier, plus ou moins, ces deux phénomènes.

Ainsi, la présence d'un azote en α ou en β, à la place d'un carbone ne provoque pratiquement pas de changement des propriétés photochimiques par rapport à celles de l'anthracène puisque les α et β aza-anthracènes sont photooxydables et donnent des dimères à la lumière solaire (3) (4). Si cette substitution se fait en méso, comme dans le cas de l'acridine ou méso aza-anthracène, il y a une nette diminution de l'affinité des sommets méso pour l'oxygène moléculaire ; il ne se forme pas de photooxyde isolable mais seulement un dimère (5).

Dans le cas où ce sont les deux carbones α et β du benzo latéral qui ont été remplacés par des azotes, comme pour la benzoquinazoline linéaire ou diaza 1.3 anthracène, la photooxydation n'a pas lieu, ce qui peut être attribué à l'affaiblissement du caractère proprement

---

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur et soutenue le 18 mai 1953.

(1) Ch. Dufraisse et M. Gérard, *C. R.*, 1935 **201**, 428.

(2) Fritzsche, *J. Prakt. Chem.*, 1867, **101**, 337.

(3) A. Etienne, *C. R*, 1944, **218**, 841 ; *Ann. Chim.*, 1946, **1**, 38.

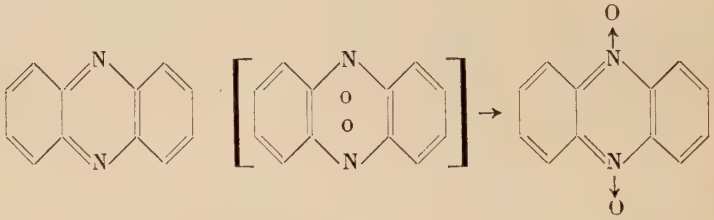
(4) A. Etienne et J. Robert, *C. R.*, 1946, 223, 231.

(5) Ch. Dufraisse et J. Houpillart, *Bull. Soc. Chim.*, 1938, 5, 626.

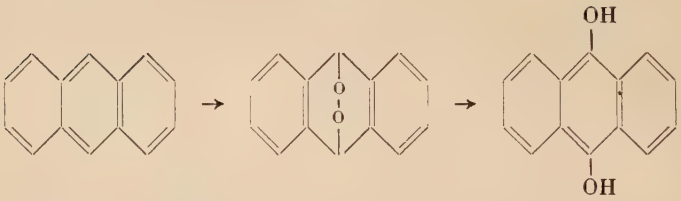
acénique de la molécule, douée d'une réactivité nettement quinazolinique ; toutefois, la photodimérisation existe dans cette série ([6]).

Les résultats précédents ne préjugeaient en rien de ce qui se passerait si l'on remplace les deux carbones méso de l'anthracène par deux azotes, car la phénazine (I), ainsi obtenue, possède l'enchaînement acénique, son spectre d'absorption étant du même type que celui de l'anthracène.

En outre le diamino-oxyde (IV) de la phénazine, isomère du photooxyde présumé (III), donne l'occasion de faire un parallèle avec l anthrahydroquinone, supposée être le produit de réarrangement primaire du photooxyde de l'anthracène (cette anthrahydroquinone s'autoxydant en anthraquinone à l'air).



I III IV



En dépit de différences évidentes entre les deux séries dues, en particulier, à la nature des liaisons de l'azote à l'oxygène, l'obtention du photooxyde ne paraissait pas impossible *a priori*.

L'étude des propriétés photochimiques de la phénazine et de quelques-uns de ses dérivés, étude qui fait l'objet du présent travail, s'insérait donc logiquement dans la suite des recherches sur les conditions de la photooxydation dans les acènes hétérocycliques.

Il est apparu rapidement que la présence de deux atomes d'azote en méso confère à la phénazine et à ses dérivés des propriétés photochimiques très spéciales, distinctes de celles de l'anthracène, des azanthracènes ou même de l'acridine. En particulier, il n'a pu être isolé ni photooxyde, ni photodimère. Ici encore le caractère purement acénique de la molécule est complètement masqué par le comportement « azinique » de la phénazine qui doit être rendu res-

([6]) A. Etienne et M. Legrand, *C. R.*, 1951, 232, 1223.

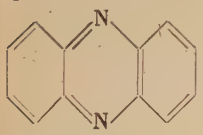
ponsable du peu d'affinité des azotes en méso pour l'oxygène moléculaire.

En effet, la phénazine (I) en solution dans un solvant organique, se comporte à la lumière comme un énergique accepteur d'hydrogène qu'elle prend au milieu en donnant le mésodihydrure (II) avec formation intermédiaire de combinaisons moléculaires fortement colorées en violet et en bleu. La détermination des structures de ces combinaisons nous a amené à reprendre entièrement la question des associations entre la phénazine et son dihydrure.

On connaissait depuis longtemps une association de phénazine et de dihydrophénazine, de couleur bleue, donnée comme équimoléculaire : elle a été décrite par Claus ([7]), peu après la découverte de la phénazine et fréquemment signalée depuis. L'existence de cette association si fortement colorée et l'analogie de composition et de propriétés (dissociation) avec les quinhydrones paraissait justifier le rapprochement fait par quelques auteurs entre la phénazine et les quinones ([8]) ([9]).

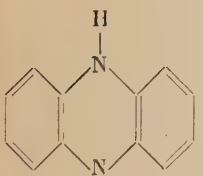
En fait, l'analogie n'est pas complète en raison de l'existence d'une seconde association moléculaire entre forme oxydée et forme réduite que nous avons mise en évidence dans le cas de la phénazine : trois molécules de phénazine peuvent s'unir à une molécule de dihydrophénazine pour donner une association tétramoléculaire de couleur violette.

Nous avons déterminé, dans ces conditions, les conditions de formations des corps bleu et violet et les relations entre ces deux corps et leurs constituants, en solutions. On a abouti au schéma suivant qui résume les résultats :



I $= \Phi_2$ $\qquad \Phi_2 + H_2\Phi_2 \rightleftarrows [\Phi_2,\ H_2\Phi_2]$ corps bleu

$+ \Phi_2 \downarrow\uparrow + H_2\Phi_2$



II $= H_2\Phi_2$ $\qquad 3\Phi_2 + H_2\Phi_2 \rightleftarrows [3\Phi_2,\ H_2\Phi_2]$ corps violet

([7]) A. Claus, *Lieb. Ann.*, 1873, **168**, 1.
([8]) W. Schlenk et E. Bergmann, *Lieb. Ann.*, 1928, **463**, 306.
([9]) J. R. Clemo et H. Mc Ilwain, *J. Chem. Soc.*, 1934, 1991.

On a étendu les recherches à huit dérivés de la phénazine, dérivés mono-substitués en α ou en β par un groupe méthyle, carboxyle, carbométhoxyle, carbonamide. On a pu ainsi, d'une part, généraliser les phénomènes trouvés dans le cas de la phénazine simple, en ce qui concerne les deux types d'associations et leurs relations et d'autre part, élucider la question non entièrement résolue de la structure de la chlororaphine. La chlororaphine, pigment vert sécrété par *Pseudomonas chlororaphis*, avait été considérée comme une association équimoléculaire de phénazine α-carbonamide et de son dihydrure ; nous avons montré qu'en réalité, à côté de la phénazhydrine dimoléculaire verte déjà signalée, il existait une association tétramoléculaire, verte également et que, d'après cela, la chlororaphine naturelle pourrait correspondre à cette dernière aussi bien qu'à la phénazhydrine équimoléculaire, contrairement à ce qui était admis.

Les résultats de l'étude des combinaisons moléculaires entre une phénazine α ou β substituée et le dihydrure correspondant confirment la généralité des deux types d'associations, particulièrement de l'association tétramoléculaire de trois molécules de la phénazine pour une du dihydrure ; cette dernière a été isolée dans tous les cas étudiés tandis que l'association dimoléculaire ou phénazhydrinique n'a pu être isolée dans le cas de l'α-méthylphénazine (peut-être à cause d'un empêchement stérique) et se forme difficilement dans le cas de la phénazine β-carbonamide.

Les propriétés de ces dernières associations moléculaires ne diffèrent, dans l'ensemble, que par leur mode d'obtention et leur comportement au contact des solvants, de celles des associations correspondantes de la phénazine simple.

Un recoupement des résultats précédents nous a été fourni par la photohydruration, tout à fait analogue à celle de la phénazine, de ces dérivés α et β substitués.

L'exposé du travail sera divisé en trois chapitres.

Chapitre premier. — Associations moléculaires de la phénazine et de la dihydrophénazine.

Chapitre II. — Associations moléculaires de certains dérivés monosubstitués de la phénazine et des dérivés dihydrogénés correspondants :

a) cas des méthylphénazines ;

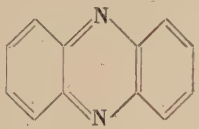
b) cas des dérivés carboxylés, carbométhoxylés et carbonamidés en α ou en β de la phénazine.

Chapitre III. — Photochimie de la phénazine et de certains de ses dérivés.

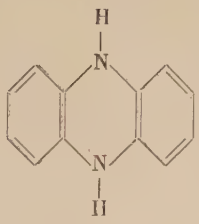
CHAPITRE PREMIER

Associations moléculaires de la phénazine et de la dihydrophénazine [10].

La phénazine (I), corps jaune pâle, possède la propriété de se transformer facilement par les réducteurs doux en un mésodihydrure, la dihydro 9-10 phénazine (II), corps incolore, beaucoup moins soluble dans les solvants organiques. Ce dihydrure est très oxydable soit par l'oxygène de l'air, soit par les oxydants très doux et redonne rapidement la phénazine initiale.



I



II

Peu après la découverte de la phénazine, Claus [7] avait constaté la formation d'un corps bleu de composition intermédiaire entre celle de la phénazine et de son dihydrure, au cours de la réduction de la base par le sulfure d'ammonium en milieu alcoolique et au cours de l'oxydation à l'air de la solution alcoolique de dihydrophénazine. Par la suite Schlenk et Bergmann [8] ont obtenu également un produit bleu, en traitant par l'eau le produit d'action du sodium sur la phénazine. Ces auteurs ont considéré ce corps bleu comme une association, du type quinhydrone, entre la phénazine et la dihydrophénazine et ils ont montré qu'il se dissociait par chauffage au contact des solvants. Clemo et Mc Ilwain [9] ont encore obtenu ce corps bleu, auquel ils ont donné le nom de phénazhydrine, par mélange de solutions concentrées de phénazine et de dihydrophénazine.

Enfin Scholl [11] a mentionné, sans autres indications, la formation d'une combinaison bleu-violet, qu'il n'a pas isolée, au cours de la réduction de la phénazine par l'hydrosulfite de sodium en milieu hydroalcoolique.

Il ne semble pas que d'autres associations de phénazine et de

---

[10] Ch. Dufraisse, A. Etienne et E. Toromanoff, *C. R.*, 1951, 232, 2379.
[11] R. Scholl, *Monatsh.*, 1918, 39, 231.

dihydrophénazine différentes de la phénazhydrine bleue aient été envisagées.

Nous avons repris complètement les recherches sur les réactions entre la phénazine et la dihydrophénazine en nous attachant à opérer dans des conditions strictement définies et à l'abri de l'air pour éviter toute autoxydation de la dihydrophénazine libre ou associée. De plus, on a procédé à l'analyse des produits obtenus en déterminant, par l'oxydation à l'iode, la teneur en dihydrure des composés formés.

En plus du corps bleu, déjà signalé, nous avons constaté qu'on peut obtenir, dans des conditions opératoires qui seront détaillées plus loin, un corps violet homogène.

D'après les résultats des analyses iodométriques, le corps bleu est bien composé d'une molécule de phénazine et d'une molécule de dihydrophénazine ainsi que les auteurs l'avaient admis auparavant [7] [8] [9].

Quant au corps violet, c'est une association tétramoléculaire de trois molécules de phénazine pour une molécule de dihydrophénazine.

Bien que les teintes des cristaux violets ne soient pas toujours très franches (elles varient du gris au violet en passant par le rouge violacé) leur composition reste cependant constante : elle est, toujours, de trois molécules de phénazine pour une de dihydrure, chaque fois que l'examen microscopique ne révèle pas la présence de cristaux bleus mélangés aux cristaux violets.

Pour obtenir les cristaux bleus et violets on porte à dissolution complète, par chauffage sous vide, un mélange, en proportions bien définies, indiquées plus loin, de phénazine et de dihydrophénazine, au contact d'un solvant tel que l'alcool, le volume de solvant étant juste suffisant pour permettre la solubilisation des deux constituants par chauffage. On abandonne ensuite, à la température ordinaire (15°-20°), la solution dans laquelle les cristaux des associations, mélangés ou non à ceux d'un des constituants, précipitent par refroidissement. Au bout d'un temps variable avec la nature du solvant utilisé, on constate l'arrêt de la formation des cristaux bleus et violets ; de plus la composition de la liqueur surnageante reste fixe.

Ce même état final, stable, est atteint aussi, en laissant simplement en contact le mélange précédent avec le solvant à la température ordinaire (15°-20°). Ici toutefois on arrive au résultat beaucoup plus lentement que dans le premier cas et d'autant plus que la solubilité de la dihydrophénazine dans le solvant utilisé est plus faible. A titre indicatif, lorsque le solvant est l'alcool, l'état final est atteint dans le premier cas après deux à trois jours et dans le second cas au bout d'une semaine.

La reproduction du même état par les deux voies inverses : dissolution et précipitation, indique qu'il s'agit d'un état d'équilibre exis-

tant, au contact des solvants, entre phénazine, dihydrophénazine, corps bleu et corps violet.

Cet état d'équilibre est obtenu plus lentement avec des solvants non polaires (benzène, cyclohexane : quelques mois) qu'avec des solvants polaires (alcool : quelques jours).

Les essais effectués dans les conditions indiquées ci-dessus avec des proportions variées de phénazine et de dihydrophénazine et l'étude du comportement des deux associations au contact des solvants ont permis d'expliquer les particularités de formation des corps bleu et violet.

Le corps bleu et le corps violet sont typiquement des combinaisons cristallines, n'existant pas en dehors de l'état cristallisé. Traités par un solvant, ils subissent une dissolution plus ou moins complète suivant la température et les proportions ; la couleur des solutions résultantes est jaune pâle, c'est-à-dire de la couleur de la phénazine, sans la moindre teinte bleue ou violette des corps initiaux : les deux corps colorés n'ont donc aucune solubilité propre. De ce fait la précipitation en corps bleu ou violet ne pourra pas être intégrale quand on mélangera des solutions de phénazine et de dihydrophénazine.

Cependant la dissociation par les solvants n'affecte pas de la même manière les cristaux bleus et les cristaux violets.

Pour les cristaux bleus, on observe que, par addition progressive d'alcool, ceux-ci se dissocient partiellement : la quantité initiale des cristaux bleus diminue à mesure que le volume de solvant au contact des cristaux augmente, mais les cristaux bleus ne changent pas de nature et ne subissent pas de décomposition avec précipitation du constituant le moins soluble. Pour un volume d'alcool suffisant la dissociation est complète et on a uniquement une solution très faiblement jaune, coloration due à la phénazine dissoute.

Il en est de même si le cyclohexane est utilisé à la place de l'alcool, alors qu'avec le benzène, dans les mêmes conditions, la dissociation partielle des cristaux bleus est accompagnée d'une précipitation du dihydrure très peu soluble (30 fois moins soluble que la phénazine dans le benzène à la température ordinaire).

Pour les cristaux violets, l'addition progressive de solvant (alcool, cyclohexane, benzène) les transforme peu à peu en cristaux bleus, transformation qui devient complète pour un volume de solvant suffisant ; l'addition subséquente de solvant provoque, comme ci-dessus, la disparition de ces cristaux bleus.

On a constaté que le volume de solvant nécessaire à la dissociation complète d'une certaine quantité de cristaux bleus est nettement supérieur (environ le double) au volume de solvant nécessaire à la dissociation complète de la même quantité de cristaux violets. Ceci est en rapport avec les stabilités relatives des deux associations en présence de solvants.

A l'inverse du phénomène précédent dû à la dissociation, l'addition de quantités croissantes de phénazine à la solution, en contact avec le corps bleu, transforme ce dernier en corps violet ; réciproquement, l'addition de la dihydrophénazine, dans la liqueur au contact avec le corps violet, provoque le passage du corps violet au corps bleu : le dihydrure tend donc à favoriser la production du corps bleu, dimoléculaire et la phénazine celle du corps violet, tétramoléculaire.

Par suite, le mélange simultané de corps bleu et de corps violet ne peut subsister qu'en l'absence d'un quelconque des constituants non dissous.

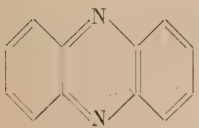
Toutefois les cristaux violets peuvent apparaître, d'une manière transitoire, mélangés à des cristaux incolores de dihydrophénazine, mais ils disparaissent en se transformant en cristaux bleus, lorsque les proportions des constituants ne leur permettent pas de subsister dans l'état final.

La précipitation de la phénazine, en solution dans l'alcool, par un excès de son dihydrure, en cristaux bleus dimoléculaires, tendra à devenir quantitative lorsque la concentration de la dihydrophénazine se rapprochera de la saturation dans le volume de solvant utilisé, la quantité totale de l'autre constituant restant fixe. Mais le corps bleu pur peut aussi être obtenu à partir de mélanges contenant un peu plus d'une molécule de phénazine pour une molécule de dihydrophénazine ; plus particulièrement, on aura le corps bleu, dimoléculaire, pur en mouillant de solvant un mélange équimoléculaire de phénazine et de dihydrure, ou, tout au moins, ne contenant qu'un faible excédent d'un des deux constituants. Les mêmes phénomènes se produisent lorsque le cyclohexane est utilisé à la place de l'alcool, mais par contre avec le benzène, en raison de la très faible solubilité du dihydrure dans ce solvant, le seul constituant qui pourra être ajouté à un mélange équimoléculaire des constituants sera la phénazine.

Quant au corps violet, pour être obtenu exempt de cristaux bleus, il exige un excédent de phénazine sur sa composition propre. Cet excédent dépend des concentrations des constituants dans la solution au contact des cristaux violets. Ainsi, dans l'alcool éthylique à la température ordinaire, la concentration de la phénazine dans la liqueur au contact des cristaux violets ne doit pas être inférieure à la demi-saturation, la teneur en dihydrure à l'équilibre se trouvant alors abaissée au 1/8 de la saturation.

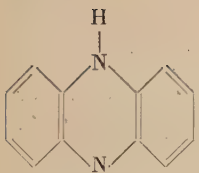
La précipitation de la dihydrophénazine par un excès de phénazine, en cristaux violets tétramoléculaires, tend à devenir quantitative à mesure que la concentration de phénazine, dans la solution au contact des cristaux violets, s'approche de la saturation, la quantité totale de l'autre constituant restant fixe.

Compte tenu de l'interdépendance entre le mode d'obtention et le comportement au contact des solvants d'une association donnée, les faits précédents sont convenablement représentés par le schéma suivant des équilibres en solutions où Φ_z est la phénazine (I) et $H_2\Phi_z$ la dihydrophénazine (II) :



I $= \Phi_z$ $\quad \Phi_z + H_2\Phi_z \rightleftarrows [\Phi_z, H_2\Phi_z]$ corps bleu dimoléculaire

$+ \Phi_z \downarrow\uparrow H_2\Phi_z$



II $= H_2\Phi_z$ $\quad 3\Phi_z + H_2\Phi_z \rightleftarrows [3\Phi_z, H_2\Phi_z]$ corps violet tétramoléculaire

Les cristaux bleus et violets ont, en outre, les propriétés suivantes : ils se dissocient par chauffage lent en leurs constituants, mais les points de fusion pris par une méthode de chauffage instantané (bloc Maquenne) sont nets et caractéristiques : corps bleu F. inst. 255°-256°, et corps violet, F. inst 216°-217° ; de plus on a remarqué qu'il existait une variation linéaire entre les points de fusion instantanée de la phénazine (173°-174°), de la dihydrophénazine (315°-316°) et de leurs associations, et le nombre des hydrogènes labiles par unité phénazinique : phénazine : 0 ; corps violet : 0,5 ; corps bleu : 1 ; dihydrophénazine : 2.

Comme propriété chimique signalons que les corps bleu et violet, tout comme la dihydrophénazine s'oxydent lentement, à l'état cristallisé, à la température ordinaire. Cette oxydation est cependant moins rapide qu'en présence de solvant : l'agitation d'un de ces dérivés hydrogénés de la phénazine, en présence d'air, provoque l'oxydation en phénazine, avec formation d'eau oxygénée, à raison d'une molécule d'H_2O_2, environ par molécule de dihydrophénazine.

Partie expérimentale.

Phénazine et dihydrophénazine.

Préparation. — La phénazine se prépare, suivant la méthode de Waterman et Vivian ([12]), par cyclisation de l'*o*-nitro-diphénylamine au moyen de la poudre de fer. Le produit brut sublimé est recristallisé dans l'alcool, F. inst. 173°-174°.

La dihydrophénazine peut être préparée suivant la méthode de Scholl ([11]), avec quelques modifications. On dissout 2 g d'hydrosulfite de sodium dans une solution alcaline (50 cm³ d'eau contenant 5 cm³ de soude 10 N) portée à 60°-70°, à laquelle on ajoute, avec agitation, une solution de 0,5 g de phénazine dans 15 cm³ d'alcool. La solution alcaline prend une teinte violette puis se décolore rapidement. Après dilution par 100 à 200 cm³ d'eau froide, on sépare rapidement le produit blanc insoluble que l'on sèche sous vide, par chauffage au bain-marie. La dihydrophénazine brute, ainsi obtenue, est purifiée par deux sublimations sous un vide de quelques millimètres de mercure : cristaux incolores, F. inst. 315°-316° ; le produit doit être conservé sous vide. L'analyse a été faite par oxydation à l'iode (voir plus loin).

Autoxydation de la dihydrophénazine, mesure de la quantité d'H_2O_2 formée.

On agite, à l'air, 25 mg de dihydrophénazine broyée avec 10 cm³ d'acétate d'amyle. La dihydrophénazine se dissout en 5 à 10 minutes. On fait alors barboter un courant d'air dans la solution pendant 1/4 d'heure, pour parachever l'oxydation et on extrait l'eau oxygénée formée par cinq lavages avec 2 cm³ d'eau. L'eau oxygénée, caractérisée par la coloration bleu-violet dans l'éther, en présence d'acide chromique, a été dosée par libération d'iode de IK suivant la méthode de Monard ([13]). Rendement en eau oxygénée : 80 p. 100.

Dosage de la dihydrophénazine. — Le dosage de la dihydrophénazine a été fait par mesure du pouvoir réducteur vis-à-vis d'une solution d'iode, pour éviter toute autoxydation il est nécessaire d'opérer à l'abri de l'air.

Dans un flacon, muni d'un rodage, on ajoute un volume connu de solution aqueuse d'iode titré (environ 0,02 N) dans de l'acide acétique

([12]) H. C. Waterman et D. L. Vivian, U. S. P. 2 292 808 (1942) ; *J. org. Chem.*, 1949, 14, 289.

([13]) C. Monard, *Chim. Anal.*, 1931, 33 (11 *bis*), 418.

glacial et on introduit le produit à oxyder (de l'ordre de 50 mg), en atmosphère de gaz carbonique. On agite pendant une durée variable suivant les échantillons (1 à 3 heures) de manière à ce que l'oxydation soit complète et on titre l'excès d'iode par le thiosulfate, en présence d'empois d'amidon. Il est à remarquer que la coloration de la solution acétique est jaune après l'oxydation de sorte que le virage se fait, avec l'empois, du jaune brun au jaune clair. De plus pour que le dosage soit facile, l'acide acétique utilisé comme solvant doit être en quantité juste suffisante (25-30 cm^3 pour 50 à 70 mg de produit à oxyder) afin d'empêcher la formation de tout trouble ou précipité au cours du titrage. On a intérêt d'ailleurs à effectuer l'oxydation en solution acétique aqueuse à 50 p. 100 (l'eau introduite venant de la solution aqueuse d'iode) pour éviter la formation d'iodures complexes gênants.

Anal. : Th. : 2 H oxydables par molécule ; tr. : 1,990 (moyenne de 10 essais ; écart relatif moyen 0,5 p. 100 par défaut).

Essais de mélanges de phénazine et de dihydrophénazine. — *Tous les essais sont effectués à l'abri de l'air, en tubes scellés sous vide.*

Clemo et Mc Ilwain (9) ont obtenu le corps bleu par mélanges de solutions équimoléculaires concentrées de phénazine et de dihydrophénazine. Nous n'avons pas opéré comme ces auteurs car, en plus d'une oxydation inévitable de la dihydrophénazine un tel mode opératoire limite forcément la concentration maximum de chaque constituant.

On procède de la manière suivante : on chauffe jusqu'à solution complète un mélange de phénazine et de dihydrure, en proportions convenables, et on laisse en repos, ensuite, à la température ordinaire, le tube scellé (essai par précipitation) jusqu'à établissement de l'équilibre (2 à 3 jours dans le cas de l'alcool, plusieurs mois dans le cas du benzène et du cyclohexane).

Le même état d'équilibre est atteint aussi, comme on l'a indiqué dans la partie théorique, mais plus lentement que par la méthode précédente, en laissant simplement en contact, à la température ordinaire, le même mélange de phénazine et de dihydrure au contact de la même quantité de solvant (essais par dissolution). Dans ce qui suit, on devra considérer que l'équilibre est atteint par les deux voies inverses habituelles : dissolution et précipitation.

Après avoir déterminé l'ordre de grandeur des solubilités de la phénazine et de la dihydrophénazine dans le solvant utilisé (alcool éthylique, cyclohexane, benzène) on réalise des mélanges de phénazine et de dihydrure, en proportions variables, en faisant varier régulièrement les proportions relatives des constituants, les proportions extrêmes étant telles qu'on ait un excédent non dissous de cha-

que constituant, à l'équilibre à 20°, la masse totale des constituants restant constante (10 à 20 mg) ainsi que le volume de solvant (0,2-0,6 cm³) au cours d'une même série d'essais. On ajoute le minimum de solvant permettant d'obtenir la dissolution complète du mélange des constituants par chauffage modéré à 120°-130°.

Corps bleu (1 mol de phénazine + 1 mol de dihydrophénazine). — On introduit dans un tube scellé sous vide 50 mg de dihydrophénazine, 80 mg de phénazine (excès de 30 p. 100) et 5 cm³ d'alcool, puis on chauffe à 120°-130° jusqu'à dissolution complète des cristaux. Si on laisse le tube se refroidir lentement ou rapidement il n'apparaît que des cristaux violets et de la dihydrophénazine. Pour obtenir le corps bleu en cristaux homogènes et assez gros il faut opérer de la manière suivante. On laisse le tube contenant la solution des constituants dissous se refroidir jusqu'à 50°-60° et on agite énergiquement pour provoquer la cristallisation à cette température. Il apparaît alors de fins cristaux incolores qui ne tardent pas à devenir bleus très rapidement. En continuant l'agitation il se dépose des cristaux bleus. On redissout alors la majeure partie de ces cristaux par chauffage en ne laissant que quelques amorces pour la cristallisation ultérieure, qui doit être faite avec refroidissement assez lent; on voit alors, dans ces conditions, apparaître à la surface de la solution de magnifiques plaquettes rectangulaires bleues qui tombent au fond du tube. On laisse le dépôt s'effectuer pendant deux à trois jours, à la température ordinaire, puis les cristaux bleus, séparés de la solution et séchés à l'abri de l'air, sont conservés sous vide. Quantité obtenue 95 mg (rendement 95 p. 100 par rapport à la dihydrophénazine). F. inst. 255°-256°.

On peut également obtenir des cristaux bleus purs à partir du mélange de phénazine et de dihydrure contenant un excédent de ce dernier par rapport à la composition équimoléculaire. Dans ce cas, pour une quantité totale de 0,1 g de phénazine dans 10 cm³ d'alcool le maximum de dihydrophénazine qui peut être ajoutée est de 0,12 g; avec ces quantités on obtient 0,196 g de cristaux bleus (rendement 98 p. 100 par rapport à la phénazine). Lorsqu'on utilise un mélange équimoléculaire (0,1 g de chaque constituant, 10 cm³ d'alcool) la quantité des cristaux bleus obtenus (0,178 g, rendement 89 p. 100) est plus faible que lorsqu'on utilise un excédent de phénazine ou de dihydrophénazine par rapport à la quantité équimoléculaire théorique correspondant à l'autre constituant.

Analyses. — Pour établir un bilan complet on a déterminé, par l'analyse, la teneur en dihydrophénazine du corps bleu ainsi que de la liqueur alcoolique ayant servi à la préparation. La somme des deux valeurs ainsi obtenues a été trouvée égale (aux erreurs près) à la quantité de dihydrophénazine initiale de chaque essai. Le dosage

de la dihydrophénazine des cristaux bleus a été effectué dans les mêmes conditions que celles qui ont été indiquées pour la dihydrophénazine libre.

Analyse des cristaux bleus. — Théorie 1 H oxydable par unité de phénazine ; trouvé : 0,993 (moyenne de 10 dosages avec environ 50 mg de cristaux bleus).

Le dosage de la dihydrophénazine dans les liqueurs mères alcooliques se fait en diluant la liqueur mère avec une solution alcoolique contenant un excès de solution d'iode 0,02 N et en dosant en retour l'excès d'iode par le thiosulfate. La précision de ce dosage n'est que de 5 p. 100 environ, à cause des faibles volumes de liqueurs titrées mises en jeu et du manque de netteté du virage.

Les cristaux bleus s'obtiennent dans le cyclohexane ou le benzène de la même manière que dans l'alcool, c'est-à-dire à partir de mélanges équimoléculaires de phénazine et de dihydrophénazine ou de mélanges contenant un excès de phénazine sur la quantité équimoléculaire. Dans 20 cm^3 de cyclohexane, la quantité maximum de phénazine qui peut être ajoutée à 0,1 g de dihydrophénazine est de 0,125 g. Dans 10 cm^3 de benzène, la quantité maximum de phénazine qui peut être ajoutée à 0,1 g de dihydrophénazine est de 0,320 g.

Passage du corps bleu au corps violet. — A 5 mg d'association dimoléculaire, au contact de 0,3 à 0,5 cm^3 d'alcool, on ajoute des quantités croissantes de chaque constituant, phénazine et dihydrophénazine jusqu'à avoir un excédent non dissous de chacun d'eux à l'équilibre. Ces opérations se font en tubes scellés sous vide.

Dissociation des cristaux bleus. — On introduit, en tubes scellés sous vide, 5 mg de cristaux bleus, puis on ajoute des volumes croissants (à partir de 0,2 cm^3) de solvant jusqu'à la dissociation complète, celle-ci est obtenue avec 4 cm^3 d'alcool éthylique à la température ordinaire. Avec le benzène (0,5 cm^3) la dissociation partielle est accompagnée d'une précipitation de cristaux incolores de dihydrophénazine à côté de cristaux bleus non dissociés.

Autoxydation des cristaux bleus. — Même mode opératoire que dans le cas de la dihydrophénazine, on opère avec 50 mg de cristaux bleus (rendement en eau oxygénée identique : 80 p. 100 de la théorie).

Corps violet (3 mol phénazine + 1 mol dihydrophénazine). — On procède comme pour le corps bleu en mettant dans un tube scellé sous vide 25 mg de dihydrophénazine, 150 mg de phénazine (excès de 100 p. 100 sur la théorie) et 5 cm^3 d'alcool éthylique ; on chauffe le tube jusqu'à dissolution complète à 120°-130° et on le laisse refroidir lentement, ce qui favorise la formation de gros cristaux violets. On laisse en repos deux à trois jours à la température ordinaire, puis on sépare rapidement les cristaux violets, que l'on sèche, sous vide, au

bain-marie bouillant. On conserve ensuite sous vide. Quantité de corps violet obtenue 98 mg (rendement 98 p. 100 calculé par rapport à la dihydrophénazine), F. inst. 216°-217°.

Le domaine d'existence des cristaux violets purs, pour une quantité totale de 0,1 g de dihydrophénazine dans 20 cm³ d'alcool à la température ordinaire, varie de 0,42 à 0,62 g de phénazine (en dessous de 0,42 g mélange de cristaux bleus et violets ; au-dessus de 0,62 g mélange de cristaux violets et de cristaux jaunes de phénazine).

Analyse. — Le dosage de la dihydrophénazine dans le corps violet et dans les liqueurs mères alcooliques s'effectue de manière identique à celle indiquée précédemment dans le cas du corps bleu.

Th. : 0,5 H oxydable par unité de phénazine ; tr. : 0,498 H (moyenne de 10 dosages avec environ 50 mg de cristaux).

Les cristaux violets purs s'obtiennent dans le cyclohexane ou le benzène de la même manière que dans l'alcool : un excédent de phénazine sur la composition propre des cristaux est nécessaire. Ainsi le domaine d'existence des cristaux violets, pour une quantité totale de 0,1 g de dihydrophénazine dans 20 cm³ de cyclohexane, varie de 0,31 à 0,40 g de phénazine, tandis que dans le même volume de benzène il varie de 0,68 à 1,22 g de phénazine.

Passage du corps violet au corps bleu. — Le passage du corps violet au corps bleu s'effectue de la même manière que celle indiquée dans le cas du passage inverse.

Dissociation des cristaux violets. — Même technique que pour les cristaux bleus. 5 mg de cristaux violets en contact avec 1 cm³ d'alcool éthylique à la température ordinaire sont intégralement transformés en cristaux bleus ; la dissociation est complète (disparition des cristaux bleus de transformation) pour 2 cm³ d'alcool.

Autoxydation. — On opère de la même manière que dans le cas de la dihydrophénazine avec 50 mg de corps violet, l'oxydation est très rapide (quelques minutes) et le rendement en eau oxygénée est de l'ordre de 80 p. 100 de la théorie.

CHAPITRE II

Associations moléculaires de certains dérivés monosubstitués de la phénazine et des dérivés méso-dihydrogénés correspondants.

Nous nous sommes étendu assez longuement sur le cas des associations entre la phénazine et son N-dihydrure. Les mêmes phénomènes se retrouvent, en gros, avec quelques dérivés monosubstitués en α

ou β de la phénazine tels que les α et β-méthylphénazines, les acides phénazine α et β-carboxyliques, leurs esters méthyliques et leurs amides : ces corps étaient déjà décrits, sauf, toutefois, la phénazine β-carboxylate de méthyle. Il a été préparé, comme son isomère α, par la méthode classique d'estérification, à partir de l'acide correspondant, en présence d'acide sulfurique concentré. On a constaté de plus que ces deux esters méthyliques se transforment quantitativement, par l'ammoniaque, en amides correspondants, ce qui constitue un nouveau mode de préparation des phénazines α et β-carbonamides.

Deux dérivés dihydrogénés correspondant à ces phénazines ont été signalés : le méso-dihydro α-méthylphénazine ([9]) et le méso-dihydrophénazine α-carbonamide ([14]), le mode d'obtention et les constantes du premier n'ayant toutefois pas été indiqués. Ces dérivés hydrogénés ont été préparés ici, les uns (dérivés méthylés) par hydrogénation à l'hydrosulfite, les autres par hydrogénation catalytique au nickel de Raney, des phénazines correspondantes.

Cas des méthylphénazines ([15]). — En 1934, Clemo et Mc Ilwain ([9]) ont obtenu, par mélange équimoléculaire de solutions d'α-méthylphénazine et de méso-dihydrure, un corps de couleur « pourpre foncé » auquel ils ont attribué la composition équimoléculaire d'une « phénazhydrine ». Ces auteurs signalent encore avoir obtenu une phénazhydrine mixte entre l'α-méthylphénazine et la méso-dihydrophénazine, combinaison qui, d'après eux, serait identique à la « phénazhydrine » de la phénazine et de l'α-méthyl-méso-dihydrophénazine.

En possession de ces simples renseignements bibliographiques, nous avons décidé de limiter nos recherches au cas des associations moléculaires simples (phénazine substituée et dihydrure correspondant) en laissant de côté le cas des associations moléculaires mixtes (phénazine + dihydrophénazine substituée ou *vice versa*) beaucoup trop compliquées.

Nous avons tout d'abord constaté que la phénazhydrine d'α-méthylphénazine et d'α-méthyl-méso-dihydrophénazine, décrite par Clemo et Mc Ilwain n'est pas composée d'une molécule d'α-méthylphénazine et d'une molécule d'α-méthyl-méso-dihydrophénazine, comme le croyaient ces auteurs, mais de trois molécules d'α-méthylphénazine pour une molécule de dihydrure. D'autre part cette combinaison tétramoléculaire (prismes rouge violacé, F. inst. 170°-172°) se forme seule ici : la véritable phénazhydrine, c'est-à-dire la combinaison équimoléculaire d'α-méthylphénazine et de dihydrure, n'a pas même

([14]) F. Kögl et J. J. Postovsky, *Lieb. Ann*, 1930, 480, 288.
([15]) E. Toromanoff, *C. R.*, 1953, 236, 300.

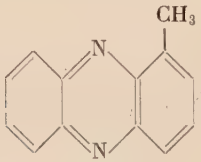
été entrevue, quels que soient les solvants utilisés, les concentrations relatives des constituants et les conditions opératoires.

L'association tétramoléculaire rouge-violet se différencie de l'association analogue (corps violet) de la phénazine simple par les caractères suivants : contrairement à cette dernière, elle s'obtient pure, à partir de mélanges des constituants en proportions théoriques correspondant à sa composition propre (3 mol α-méthylphénazine pour 1 mol dihydrure) et elle est stable en présence d'un excédent non dissous d'un quelconque des constituants, en particulier du constituant dihydrogéné.

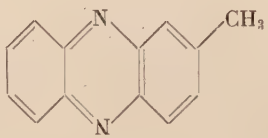
Comme on peut le prévoir, d'après ce qui précède, ces cristaux rouge-violet, traités par un solvant, se dissocieront partiellement sans changer de nature, contrairement à ce que nous avons mentionné plus haut pour les cristaux violets du couple phénazine simple et dihydrure correspondant.

L'absence de combinaison équimoléculaire est surprenante étant donnée l'obtention aisée, ainsi qu'on le verra plus loin, d'une telle combinaison dans le cas des autres dérivés α substitués de la phénazine étudiés : l'acide phénazine α-carboxylique, son ester méthylique et son amide. La raison pourrait, peut-être, en être trouvée dans l'empêchement stérique du méthyle en α.

A la différence de l'α-méthylphénazine, la β-méthylphénazine se comporte comme la phénazine simple ; elle donne avec son N-dihydrure deux associations distinctes : l'une équimoléculaire bleue (plaquettes, F. inst. 217°-220°), l'autre tétramoléculaire violet noir (prismes, F. inst. 163°-165°) de trois molécules de β-méthylphénazine pour une molécule de dihydrure.



Iα



Iβ

Toutefois le mode d'obtention de l'association équimoléculaire bleue diffère de celui de son analogue de la phénazine. En effet, l'association équimoléculaire de la β-méthylphénazine et de son dihydrure exige pour être obtenue pure (ainsi d'ailleurs que l'association tétramoléculaire) un excédent de β-méthylphénazine sur sa composition propre, ce qui n'était nécessaire que pour le corps violet tétramoléculaire de la phénazine simple. Ces différences proviennent du fait qu'ici les corps colorés sont moins stables, en présence de solvants, que leurs analogues de la phénazine ; la cause en est sans doute due à la très faible solubilité de la β-méthyl-méso-dihydrophé-

nazine, favorisant la décomposition de ces associations, par précipitation du dihydrure. Toutefois pour les cristaux tétramoléculaires violet noir, à condition de les traiter par le minimum d'alcool, on peut observer, comme dans le cas de la phénazine, leur dissociation partielle avec transformation en cristaux bleus, qui sont décomposés ensuite par addition ultérieure de solvant.

Un caractère particulier met nettement à part le groupe des méthylphénazines. On a souligné que les associations colorées de la phénazine simple n'ont aucune solubilité propre dans les solvants, ce qui se remarque au fait que les solutions ne sont pas colorées. Ici, par contre, les solutions ont des colorations allant du brun au bleu, ce qui donne à penser que le corps violet de l'α-méthylphénazine et les corps bleu et violet de l'isomère β ont une certaine solubilité propre dans les solvants, ici l'alcool. Cependant, il faut noter que, toutes les fois qu'il y a apparition de colorations foncées, on a affaire à des solutions concentrées des constituants, saturées à froid ou à chaud ; en solutions diluées (non saturées, par exemple, à la température ordinaire) les phénomènes de coloration sont déjà moins nets, ce qui porte à penser que ces phénomènes de coloration pourraient avoir une autre cause qu'une solubilité propre des combinaisons moléculaires ; la production transitoire d'une forme radicalique vraie en équilibre avec le mélange des constituants et les corps bleus ou violets, pourrait être envisagée. Celle-ci pourrait bien n'apparaître qu'en solution très concentrée des constituants, ce qui est le cas des méthylphénazines très solubles dans les solvants.

L'hypothèse de la formation d'une forme radicalique est difficile à vérifier, car si un tel radical a un spectre caractéristique, son caractère transitoire et les fortes concentrations des solutions ne permettent pas de déterminations spectrales par les méthodes habituelles.

Cas des dérivés carboxylés, carbométhoxylés et carbonamidés [16] **en α ou β de la phénazine.** — En ce qui concerne les associations moléculaires correspondant aux dérivés carboxylés, carbométhoxylés et carbonamidés en α ou β de la phénazine, seule était connue l'association correspondant à la phénazine α-carbonamide.

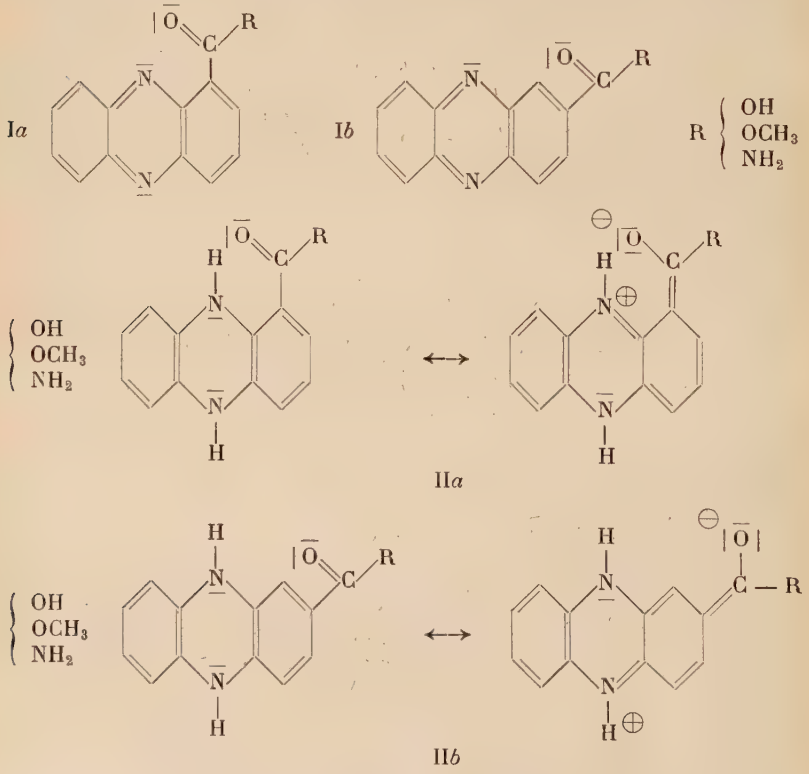
Kögl et Postovsky [17] ont montré, en effet, que le pigment vert appelé chlororaphine, sécrété par la bactérie *Pseudomonas chlororaphis*, est une association de phénazine α-carbonamide et de son N-dihydrure, pour laquelle ils ont admis, d'ailleurs sans preuve décisive, une composition équimoléculaire du type phénazhydrinique.

---

[16] Ch. Dufraisse, A. Etienne et E. Tobomanoff, *C. R.*, 1952, 235, 920.
[17] F. Kögl et J. J. Postovsky, *Lieb. Ann.*, 1930, 480, 280.

Les résultats exposés ci-dessous indiquent que la chlororaphine naturelle peut aussi bien avoir la composition tétramoléculaire d'une molécule d'hydrure pour trois molécules d'amide non hydrogénée que la composition équimoléculaire admise antérieurement. Nous pouvons dire même, en examinant d'une manière approfondie les données de la littérature, que la chlororaphine devrait correspondre à l'association tétramoléculaire plutôt qu'à la phénazhydrine dimoléculaire.

Alors que les méthyl-méso-dihydrophénazines (α ou β) comme la méso-dihydro-phénazine elle-même, sont incolores et donnent des solutions incolores, les dérivés dihydrogénés (II*a* et II*b*) des phénazines α ou β substituées par un groupe carboxyle, carbométhoxyle ou carbonamidé sont plus colorés (jaune foncé à orangé-rouge) que les phénazines (I*a* et I*b*) correspondantes (jaune clair) et donnent des solutions jaune-orangé. Ceci serait dû d'après Birkofer [18] à l'existence d'une forme résonnante ortho (II*a*) ou para-quinonique (II*b*).



[18] L. Birkofer, *Ang. Chem.*, 1952, 64, 111.

De plus, à chacun de ces dérivés de la phénazine correspond, comme dans le cas de la phénazine, une phénazhydrine et une association tétramoléculaire, de couleur verte toutes les deux, la première étant, toutefois, plus foncée que la seconde.

En dépit de ces différences de coloration, les propriétés des deux corps verts ressemblent, plus ou moins étroitement, à celles des corps bleu et violet de la phénazine simple. Mis à part le cas assez particulier et qui sera traité séparément, des associations de la phénazine β-carbonamide et de son dihydrure, les relations des deux associations, avec leurs constituants en solutions, s'expriment par un schéma identique à celui donné dans le cas de la phénazine.

Mais ici encore, ce qui distingue les corps verts ce sont les limites des domaines d'existence ou, d'une manière plus précise, la limite de formation des cristaux di- ou tétramoléculaires purs, propre à chaque association. Nous envisagerons d'abord les cas des esters et de l'amide α qui présentent le plus d'analogies avec celui de la phénazine.

Dans le cas des esters méthyliques (I*a* et I*b* $R = OCH_3$) et de la phénazine α-carbonamide (I*a* $R = NH_2$) comme dans celui de la phénazine elle-même, la phénazhydrine peut être obtenue à partir d'un mélange équimoléculaire des constituants, mais l'association tétramoléculaire, pour être obtenue pure, nécessite un excédent de la phénazine non hydrogénée sur sa composition propre.

Par contre, dans le cas des acides phénazine α et β-carboxyliques (I*a* et I*b* $R = OH$), l'association dimoléculaire et l'association tétramoléculaire peuvent être obtenues pures par mélange des constituants dans les proportions qui correspondent à la composition propre des cristaux.

Ce phénomène assez surprenant est en accord avec le comportement des deux catégories d'associations moléculaires au contact des solvants.

Ainsi, traités par un solvant, les cristaux des associations dimoléculaires des α et β-carbométhoxyphénazines (I*a* et I*b* $R = OCH_3$) et de la phénazine α-carbonamide (I*a* $R = NH_2$) se dissocient partiellement, comme les cristaux bleus analogues de la phénazine, sans changer de nature, alors que les cristaux des associations tétramoléculaires, dans les mêmes conditions, ne se dissocient que partiellement, comme les cristaux violets de composition analogue de la phénazine, pour donner les cristaux de l'association dimoléculaire; avec un volume de solvant suffisant cette dernière transformation est intégrale et les phénomènes sont entièrement analogues à ceux observés dans le cas de la phénazine.

Quant aux cristaux de l'association dimoléculaire de l'acide phénazine α-carboxylique (I*a* $R = OH$), traités par un solvant, ils se dissocient partiellement sans changer de nature alors que ceux qui cor-

respondent à la même association de l'acide phénazine β-carboxylique (I*b* R = OH), se dissocient partiellement, dans les mêmes conditions, avec transformation en cristaux de l'association tétramoléculaire. Toutefois, cette dernière transformation n'est pas intégrale, même avec la même quantité maximum de solvant qu'il est possible d'ajouter sans avoir la dissociation complète des cristaux, et l'on aboutit à un mélange des deux catégories de cristaux verts. Notons encore que cette dissociation avec transformation des cristaux dimoléculaires de l'acide phénazine β-carboxylique, en cristaux tétramoléculaires, n'est appréciable qu'en présence d'un volume de solvant assez important par rapport à la masse des cristaux traités ; ceci s'accorde avec le fait que les cristaux vert foncé, obtenus en mouillant de solvant un mélange équimoléculaire d'acide phénazine β-carboxylique et de son dihydrure, sont ceux de la phénazhydrine pure.

De plus, les associations tétramoléculaires vertes correspondant aux acides phénazine α et β-carboxyliques, traités par un solvant, se dissocient partiellement sans changer de nature ; on n'observe pas, ici, l'habituelle dissociation partielle, avec transformation des cristaux tétramoléculaires en cristaux dimoléculaires, comme dans le cas de l'association correspondante de la phénazine.

Le caractère particulier des associations tétramoléculaires des acides libres par rapport à ceux des esters et des amides de ces acides est à noter.

On a d'ailleurs constaté, en ce qui concerne ces deux associations tétramoléculaires correspondant aux acides libres que le volume de solvant, l'alcool, nécessaire pour dissocier complètement une certaine quantité de ces cristaux est supérieur (cas de l'association de l'acide β) ou égal (cas de l'association de l'acide α) au volume nécessaire pour dissocier complètement une égale quantité de cristaux dimoléculaires. Dans tous les autres cas étudiés, c'est l'inverse, le cas des associations de la phénazine β-carbonamide mis à part, car en raison de la difficulté d'obtention des cristaux dimoléculaires de tels essais de dissociation n'ont pas été réalisés.

Par suite, il paraît plausible de chercher la raison de ces phénomènes, non pas dans une augmentation réelle de la stabilité des associations tétramoléculaires, mais plutôt dans une diminution de la stabilité de l'association dimoléculaire, liée peut-être à la présence du groupe acide libre sur la molécule de phénazine ; la phénazhydrine serait plus stable à l'action des solvants que l'autre association dans le cas général.

Le cas le plus intéressant est celui de la phénazine α-carbonamide qui contracte avec son dihydrure deux associations ([16]) dont l'une au moins est la chlororaphine, pigment vert, produit du métabolisme

bactérien de *Pseudomonas chlororaphis* ([19]) et de *Pseudomonas pyocyaneus* ([20]).

En dehors de l'intérêt antibiotique de la chlororaphine, signalons que la phénazine α-carbonamide, elle-même, est douée de propriétés bactériostatiques : elle agit, en effet, comme inhibiteur de croissance sur un certain nombre de micro-organismes ([18]) et en outre elle serait un constituant essentiel d'une préparation antibiotique de nature complexe, obtenue à partir de culture de bacilles pyocyaniques, improprement appelée « pyocyanase » ([21]).

En principe, comme nous l'avons indiqué, les modes de production et les caractères généraux des deux pigments verts de la phénazine α-carbonamide et de son dihydrure sont analogues à ceux des deux pigments phénaziniques simples.

On obtient l'association équimoléculaire, en mouillant de solvant le mélange en proportions théoriques, de phénazine α-carbonamide et de son dihydrure. Le pigment tétramoléculaire, pour être obtenu exempt de cristaux dimoléculaires, nécessite un excédent de phénazine α-carbonamide sur sa composition propre : dans la solution alcoolique, en équilibre avec les cristaux verts tétramoléculaires, la concentration en phénazine α-carbonamide doit être voisine de la saturation (90 p. 100 de la saturation), ce qui abaisse la concentration en dihydrure au 1/20 de la saturation.

Les deux pigments, cristallisés en aiguilles plus ou moins fines, sont verts l'un et l'autre avec une différence de teintes assez peu perceptible : vert vif et vert jaunâtre plus ou moins foncé. C'est ce qui explique, probablement, pourquoi l'existence du deuxième n'avait pas même été soupçonnée par les chercheurs qui s'étaient occupés de cette question. Les points de fusion sont plus distincts, à condition de les déterminer par une méthode instantanée (bloc Maquenne) puisque les composés sont dissociables. Le premier, le dimoléculaire, fond instantanément à 242°-243° et le second, le tétramoléculaire à 230°-231°. Leur mélange ne donne pas de dépression du point de fusion à proprement parler, mais les points de fusion instantanée des mélanges ne sont pas nets et s'échelonnent, suivant les proportions relatives de chaque pigment, entre les points de fusion instantanée précédents.

Les individualités des deux corps ne peuvent pas être mises en doute, comme le montrent, outre les conditions de formation et les points de fusion, les titrages d'hydrogène labile, pour la technique à l'iode.

On pourrait répéter ici, presque mot pour mot, ce qui a été indiqué

([19]) L. Guignard et C. Sauvageau, *C. R. Soc. Biol.*, 1894, 841.
([20]) L. Birkofer, *Ber.*, 1947, 80, 212.
([21]) L. Birkofer et A. Birkofer. *Klin. Wochschr.*, 1948, 26, 528.

pour les pigments phénaziniques simples, concernant leurs relations entre eux et avec leurs constituants ; il suffit de s'y reporter.

Il s'ensuit que la chlororaphine naturelle verte pourrait être aussi bien l'association tétramoléculaire que l'association équimoléculaire admise jusqu'ici. Si l'on tient compte des résultats de Kögl et Tönnis ([22]) d'après lesquels, d'une part le point de fusion des cristaux de chlororaphine naturelle, sous azote, est de 228°-229° et que, d'autre part, il y a 3 hydrogènes mobiles pour 2 unités de phénazine dans la chlororaphine (dosés par la méthode de Zerewitinoff) ces résultats correspondraient bien à ceux que doit fournir l'association tétramoléculaire, F. inst. 230°-231°, et 6 hydrogènes mobiles pour 4 unités de phénazine : 1 pour le groupement carbonamide de la phénazine et 3 pour le dihydrure. De toutes façons, il est probable que ce pigment existe, au moins en mélanges, dans les cultures, auquel cas ce serait, sans doute, le premier exemple de cette catégorie d'association tétramoléculaire ayant une origine naturelle.

Dans le cas de la phénazine β-carbonamide les faits se présentent sous un jour plus compliqué. On arrive bien à repérer, ici encore, l'existence de deux pigments, verts également, mais l'un d'eux seul a pu être isolé dans un état de pureté suffisant pour une identification complète ; l'autre n'ayant été qu'entrevu ; la cause des différences avec la série α doit être rapportée à la très faible solubilité de la phénazine β-carbonamide.

Le pigment dimoléculaire vert foncé, F. inst. vers 270°, exige pour apparaître la présence de cristaux excédentaires de dihydrure, ce qui empêche une séparation intégrale.

Le pigment tétramoléculaire gris vert (F. inst. 322°-323°) requiert aussi du dihydrure en excès par rapport à sa propre composition, mais il précipite sans mélange dans des conditions déterminées.

La rapidité de formation des combinaisons moléculaires entre une phénazine substituée en α ou β par un groupe CO_2H, CO_2CH_3 ou $CONH_2$ et le dihydrure correspondant diminue dans des conditions de concentration des constituants comparables, en série α de l'amide à l'acide libre en passant par l'ester et en sens inverse en série β ; on doit penser que l'aptitude à la formation des combinaisons moléculaires varie dans le même sens.

Dans le cas de la phénazine α-carbonamide et dans le cas de l'acide phénazine β-carboxylique, comme dans le cas de la phénazine simple, il y a apparition immédiate des cristaux d'association dès que le solvant vient au contact du mélange des constituants ou par refroidissement du même mélange porté à dissolution par chauffage ; dans les autres cas, l'apparition des cristaux n'est pas immédiate : elle a

([22]) F. Kögl et B. Tönnis, *Lieb. Ann.*, 1932, **497**, 276.

lieu avec une vitesse plus ou moins grande qui dépend directement de la concentration des constituants dans le volume du solvant, une concentration élevée favorisant l'apparition rapide des cristaux d'association.

Partie expérimentale.

Les techniques et les modes opératoires des essais sont, sauf contre-indications, identiques à ceux donnés dans le cas des associations entre la phénazine et la dihydrophénazine : *on opère à l'abri de l'air, en tubes scellés sous vide.*

α-méthylphénazine ($C_{13}H_{10}N_2$ 1α) **et α-méthyl-méso-dihydrophénazine** ($C_{13}H_{12}N_2$). — La méthode générale de Waterman et Vivian a été appliquée à la préparation de l'α-méthylphénazine qui n'avait pas été encore obtenue de cette manière.

Un mélange de 12 g d'*o*-nitro *o'*-méthyldiphénylamine ([23]) et de 60 g de poudre de fer, préalablement dégraissée à l'éther, est recouvert de 60 g de poudre de fer ; on tasse bien, puis on chauffe à 150° le mélange réactionnel entièrement plongé dans le bain chauffant. On porte à 300° en 20-30 minutes, en arrêtant momentanément tout chauffage lorsque la réaction démarre (vers 230°-250°), ce qui se traduit par un dégagement de vapeur d'eau, accompagné d'un léger entraînement du dérivé nitré. On maintient 15 minutes à 300° puis on laisse refroidir. Le mélange réactionnel, broyé au mortier, est soumis à une distillation sous pression réduite (20-30 mm de mercure). Quantité obtenue : 5,5 g d'α-méthylphénazine, F. inst. 106°-107°. Rendement 50 p. 100.

L'α-méthyl-dihydrophénazine a été obtenue, comme le dérivé correspondant de la phénazine, à partir de 1 g d'α-méthyl-phénazine dissous dans 20 cm³ d'alcool et 5 g d'hydrosulfite de sodium dissous dans 100 cm³ d'eau contenant 10 cm³ de soude 10 N. L'α-méthyl-dihydrophénazine brute, rose violacé, est purifiée par sublimation sous un vide de quelques millimètres de mercure. Cette sublimation doit être faite très lentement, sans chauffer au delà de 160°. De cette manière, on obtient un dépôt de cristaux incolores, qu'on sépare sans difficulté des cristaux violet pourpre, qui ont sublimé les premiers. Quantité obtenue : 0,5 g cristaux incolores, F. inst. 176°-178°, à conserver sous vide. Le rendement, en tenant compte de l'α-méthylphénazine récupérée, est de 70 p. 100.

([23]) H. Mc Combie, H. A. Scarborough et W. A. Waters, *J. Chem. Soc.*, 1928, 355.

Analyse. — L'analyse a été faite, comme dans le cas de la dihydrophénazine, par mesure du pouvoir réducteur, vis-à-vis d'une solution d'iode N/50. Th. : 2 H oxydables par molécule ; tr. : 1,992.

Corps rouge-violet (3 mol α-méthylphénazine + 1 mol dihydrure). — Les essais de mélanges en proportions variables, d'α-méthylphénazine et de son dihydrure, dans l'alcool éthylique, le benzène ou le cyclohexane, ne permettent d'observer que des cristaux rouge-violet, mélangés ou non à ceux d'un des constituants ; en particulier, dans les solvants indiqués ci-dessus, pour un mélange équimoléculaire des constituants ou un mélange contenant un excès du dihydrure sur la quantité équimoléculaire, on voit se former des cristaux rouge-violet, seuls ou mélangés à des cristaux incolores d'α-méthyldihydrophénazine, suivant le volume de solvant utilisé. On ne voit jamais apparaître, même d'une manière transitoire, des cristaux bleus. Des essais de refroidissement énergique des mélanges, comme pour la préparation des cristaux bleus de la β-méthylphénazine (voir plus loin), n'ont pas donné de résultats positifs.

Lorsque les cristaux rouge-violet sont exempts de cristaux incolores du dihydrure, ils ont toujours la composition tétramoléculaire de trois molécules d'α-méthylphénazine pour une molécule d'α-méthyldihydrophénazine. Les dosages des cristaux rouge-violet et l'établissement du bilan de la méthyldihydrophénazine dans les diverses phases obtenues au cours de la préparation sont effectués comme dans le cas des associations de la phénazine.

Domaine d'existence. — A 0,1 g d'α-méthyldihydrophénazine dans 10 cm³ d'alcool éthylique, à la température ordinaire, la quantité maximum d'α-méthylphénazine qui peut être ajoutée est de 0,62 g (précipitation quantitative du dihydrure à l'état du corps rouge-violet), et à 0,1 g d'α-méthylphénazine dans 10 cm³ d'alcool, la quantité maximum d'α-méthyldihydrophénazine qui peut être ajoutée est de 0,24 g.

Les cristaux rouge-violet, obtenus dans l'alcool, sont plus ou moins solvatés, ils se désolvatent par léger chauffage sous vide, F. inst. 170°-172°.

Anal. : Th. : 0,5 H oxydable par unité de phénazine ; tr. : 0,497.

β-méthylphénazine ($C_{13}H_{10}N_2$, 1β) **et β-méthyl méso-dihydrophénazine** ($C_{13}H_{12}N_2$). ***o*-nitro *p'*-méthyldiphénylamine.** — On chauffe pendant 4 heures à 130° un mélange, agité mécaniquement, d'*o*-chloronitrobenzène (50 g), de *p*-toluidine (85 g), d'acétate de sodium anhydre (100 g) et d'oxyde cuivreux (0,5 g) ; après refroidissement on ajoute 15 cm³ de ClH concentré ($d = 1,16$) et l'on élimine l'*o*-chloronitrobenzène n'ayant pas réagi par entraînement à la vapeur. L'*o*-nitro

p'-méthyl-diphénylamine qui cristallise par refroidissement est séparée de la solution aqueuse, puis recristallisée dans l'alcool. Quantité obtenue : 55 g. Produit rouge foncé, F. inst. 67°-69° (rendement calculé par rapport à l'*o*-chloronitrobenzène 76 p. 100), directement utilisable pour la cyclisation en β-méthylphénazine. On récupère encore 5 g de produit, F. inst. 60° 63°, par concentration dans la liqueur mère.

En l'absence d'oxyde cuivreux, le rendement en *o*-nitro *p'*-méthyldiphénylamine, après plus de 10 heures de chauffage, ne dépasse pas 10 p. 100.

β-méthylphénazine et méso-dihydrure correspondant. — La β-méthylphénazine a été obtenue par application de la méthode générale de Waterman et Vivian à l'*o*-nitro *p'*-méthyldiphénylamine de la même manière que son isomère α. Aiguilles jaune clair (alcool). F. inst. 119°-120°.

La β-méthyldihydrophénazine a été préparée suivant le mode opératoire donné pour l'isomère α. Rendement 70 à 80 p. 100. La β-méthyldihydrophénazine est sublimée à 280° sous un vide de 4-5 mm de mercure en cristaux incolores, F. inst. 296°-297° et est conservée sous vide. Ces cristaux incolores bleuissent superficiellement à l'air.

L'autoxydation de la β-méthyldihydrophénazine en solution est très rapide ; elle donne lieu, comme celle de son isomère α, à la formation d'eau oxygénée.

Anal. : Th. : 2 H oxydables par molécule ; tr. : 1,999.

Corps bleu (1 mol β-méthylphénazine + 1 mol dihydrure). — Ces cristaux bleus de la β-méthylphénazine se forment assez difficilement par précipitation : un mélange de 120 mg de β-méthylphénazine (excès de 380 p. 100 sur la quantité équimoléculaire), de 25 mg de β-méthyldihydrophénazine et de 2 cm³ d'alcool éthylique, est chauffé, en tube scellé sous vide, jusqu'à dissolution complète des cristaux puis laissé en repos. Quelle que soit la vitesse de refroidissement on voit apparaître uniquement des cristaux incolores de dihydrure ; les cristaux bleus ne se forment qu'au bout de plusieurs mois ou quelquefois pas du tout, si l'on ne prend pas la précaution d'amorcer leur cristallisation. Pour cela, après la précipitation de la β-méthyldihydrophénazine, la solution alcoolique est refroidie dans le mélange acétone-neige carbonique, puis laissée revenir à la température ordinaire, en l'agitant avec vigueur, jusqu'à l'obtention de cristaux bleus ou violets. Ces derniers apparaissent, en général, les premiers et se transforment assez rapidement en cristaux bleus. On abandonne alors le contenu du tube, à la température ordinaire,

jusqu'à ce que la formation des cristaux bleus soit complète (2 à 3 mois ou plus). Au bout de ce temps, ceux-ci sont séparés et séchés, puis conservés sous vide. Quantité obtenue 48 mg (rendement par rapport à la β-méthyldihydrophénazine 96 p. 100). Plaquettes bleues, F. inst. 216°-217°.

Le domaine d'existence des cristaux bleus purs, pour une quantité totale de 0,1 g de β-méthyldihydrophénazine dans 8 cm³ d'alcool éthylique à 15°-20°, varie de 0,30 g à 0,48 g de β-méthylphénazine.

Anal. : En raison de la finesse des cristaux bleus et leur extrême oxydabilité, il n'a pas été possible d'obtenir un produit bleu n'ayant pas subi d'oxydation partielle. Th. : 1 H oxydable par unité de phénazine ; tr. : 0,950.

Corps violet noir (3 mol β-méthylphénazine + 1 mol dihydrure). — Ces cristaux violets sont obtenus dans les mêmes conditions que ceux de la phénazine. Le domaine d'existence de cette association, pour une quantité totale de 0,1 g de β-méthyldihydrophénazine dans 8 cm³ d'alcool varie de 0,60 à 0,84 g de β-méthylphénazine. F. inst. 163°-165°.

Anal. : Th. : 0,5 H oxydable par unité de phénazine ; tr. : 0,497.

Acide phénazine α-carboxylique ($C_{13}H_8N_2O_2$, Ia R = OH). — L'acide phénazine α-carboxylique a été préparé en appliquant, avec quelques modifications, la technique de Kögl et Postovsky ([24]) qui est une application de la singulière méthode de Wohl-Aue ([25]).

On chauffe, dans un ballon de capacité suffisante muni d'un agitateur mécanique, un mélange d'acide anthranilique purifié (35 g) et de nitrobenzène (70 g). On ajoute en 1/2 heure à cette solution maintenue à 140°-150°, par petites portions, 70 g de potasse broyée. La température se maintient à 150°-160° par addition de potasse et on surveille constamment la réaction pour éviter tout emballement. Après addition de toute la potasse, on maintient encore 1/2 heure à 160°, puis on soumet le produit de la réaction à la vapeur pour entraîner le nitrobenzène en excès et l'azobenzène formé dans la réaction. La solution rouge foncé est concentrée à faible volume (150 à 200 cm³ environ) et on sépare les cristaux brun marron déposés, puis on les lave au méthanol. On dissout ces cristaux du sel de potassium de l'acide dans le minimum d'eau chaude et on acidifie par l'acide acétique. Le précipité cristallin est lavé avec un peu d'eau chaude puis au méthanol. Quantité obtenue 4 g (rendement 9 p. 100

([24]) F. Kögl et J. Postovsky, *Lieb. Ann.*, 1930, **480**, 294.
([25]) A. Wohl et W. Aue, *Ber.*, 1901, **34**, 2442 ; *Ber.*, 1903, **36**, 4135.

sur l'acide anthranilique). Aiguilles jaunes, F. inst. 237°-239° (acétate d'éthyle).

Ester méthylique ($C_{14}H_{10}N_2O_2$, I*a*, $R = OCH_3$). — On ajoute avec précaution 15 à 20 cm³ d'acide sulfurique concentré ($d = 1{,}83$) à une suspension de 0,5 g d'acide phénazine α-carboxylique dans 20 cm³ de méthanol. Il y a dissolution complète de l'acide. On laisse une nuit en repos puis on neutralise à la soude diluée (0,1 N), extrait au benzène, sèche sur SO_4Na_2 et cristallise dans le méthanol. Quantité obtenue 0,45 g (rendement 84 p. 100). Plaquettes jaunes, F. inst. 124°-125°.

Amide ($C_{13}H_9N_3O$, I*a*, $R = NH_2$). — 0,1 g d'ester méthylique précédent en suspension dans 10 cm³ d'ammoniaque concentrée ($d = 0{,}92$) est chauffé en tube bouché à 60°-70°. Au bout de deux à trois heures, les plaquettes de l'ester ont cédé la place à des aiguilles qu'on recueille, sèche et sublime. Les cristaux jaunes sublimés fondent instantanément à 245°-246°, et ne donnent pas de dépression en mélange avec la phénazine α-carbonamide, préparée d'après Kögl et Postovsky ([24]). Le rendement en amide est sensiblement quantitatif. *H mobiles* ; théorie correspondant à 1 H mobile : 0,45 p. 100 ; trouvé (solvant anisole, au bout de 15 minutes d'action de $CH_3Mg\,I$) 1,14 H (0,52 p. 100).

Acide mésodihydrophénazine α-carboxylique ($C_{13}H_{10}N_2O_2$, II*a*, $R = OH$). — 0,5 g d'acide phénazine α-carboxylique, en suspension dans 80 cm³ de méthanol, est hydrogéné en présence de nickel Raney (environ 0,5 g préparé à partir de 1 g d'alliage Ni-Al à 50 p. 100) jusqu'à l'arrêt d'absorption de l'hydrogène. On laisse décanter sous hydrogène la solution rouge-orangé d'hydrogénation, puis on la verse rapidement sur 300 g de glace broyée, additionnée de 5 cm³ d'acide chlorhydrique pur ($d = 1{,}16$) placée dans un récipient dans lequel on fait le vide immédiatement ; les cristaux rouge-orangé d'acide dihydrophénazine α-carboxylique sont séparés après fusion de la glace et séchés sous vide. Ces cristaux (0,45 g environ) sont purifiés par sublimation lente sous un vide de 4 à 5 mm de mercure en évitant de dépasser 250°. Ce sont de magnifiques aiguilles orangé-rouge. F. inst. 275°-276°, qu'il faut conserver sous vide. Quantité obtenue 0,37 g (Rendement 72 p. 100). L'acide dihydrophénazine α-carboxylique resublimé fond instantanément à 278°-279°.

Ester méthylique et amide mésodihydrogénés de la série α. — Ils ont été préparés de la même manière que l'acide précédent et avec des rendements de l'ordre de 80 p. 100. Les produits précipités sont suffisamment purs pour être utilisés tels quels.

Ester méthylique dihydrogéné de la série α ($C_{14}H_{12}N_2O_2$, II*a*, R = OCH_3). — Prismes jaunes, F. inst. 132°-133°, se colorant en vert avant de fondre.

Anal. : Th. : 2 H oxydables par molécule ; tr. : 1,985.

Amide dihydrogénée de la série α ($C_{13}H_{11}N_3O$, II*a*, R = NH_2). — Plaquettes rectangulaires jaune d'or devenant vertes à l'air, F. inst. 204°-205°, avec solidification en aiguilles vertes (oxydation à l'air).

Anal. : Th. : 2 H oxydables par molécule ; tr. : 1,986. Dosage d'H mobile. Théorie correspondant à 3 H mobiles 1,34 p. 100 ; trouvé (mêmes conditions que pour la phénazine α-carbonamide) 3,2 H (1,4 p. 100).

Acide phénazine β-carboxylique ($C_{13}H_8N_2O_2$, I*b*, R = OH). — Il a été préparé par oxydation chromique de la β-méthylphénazine suivant la technique de Clemo et Mc Ilwain ([26]). Le produit brut est purifié par sublimation sous un vide de quelques millimètres de mercure, F. inst. 296°-297°.

Ester méthylique (I*b*, R = OCH_3). — La préparation de l'ester méthylique de l'acide phénazine β-carboxylique est identique à celle de l'isomère α, rendement 80-90 p. 100. Plaquettes jaunes (méthanol) sublimables, F. inst. 154°-155°.

Anal. : Calculé pour $C_{14}H_{10}N_2O_2$: C, 70,57 ; H, 4,23 ; N, 11,76. — Tr. : C, 70,2 ; H, 4,4 ; N, 11,2.

Amide ($C_{13}H_9N_3O$, I*b*, R = NH_2). — Même mode de préparation que pour l'isomère α et sur des quantités analogues, ici la transformation est plus lente, F. 316°-317°. Le mélange avec la phénazine β-carbonamide, préparée d'après Kögl et Tönnis ([27]), ne donne pas de dépression du point de fusion. Rendement quantitatif.

Les produits bruts obtenus sont, dans les deux cas, plus purs que ceux obtenus par action de l'ammoniaque sur le chlorure d'acide.

Acide méso-dihydrophénazine β-carboxylique ($C_{13}H_{10}N_2O_2$, I*b*, R = OH). — La préparation est identique à celle de l'isomère α. Le rendement est de 70 à 80 p. 100, l'acide dihydrophénazine β-carboxylique peut être sublimé, sans décomposition, sous un vide de quelques millimètres de mercure. Cristaux jaune citron, F. inst. 261°-262°.

Anal. : Th. : 2 H oxydables par molécule ; tr. : 1,997.

([26]) J. R. Clemo et H. Mc Ilwain, *J. Chem. Soc.*, 1935, 741.
([27]) F. Kögl et B. Tönnis, *Lieb. Ann.*, 1932, 497, 288.

Ester méthylique et amide mésodihydrogénés de la série β. — Ils sont préparés comme leurs isomères α. Les rendements varient de 80 à 90 p. 100.

Ester méthylique dihydrogéné de la série β ($C_{14}H_{12}N_2O_2$, II*b*, $R = OCH_3$). — Cristaux jaune foncé, F. inst. 249°-250° sublimables sous vide.

Anal. : Th. : 2 H oxydables par molécule ; tr. : 1,985.

Amide dihydrogénée de la série β ($C_{13}H_{11}N_3O$, II*b*, $R = NH_2$). — Rectangles jaunes, après sublimation, F. inst. 284°-285° ; après fusion il y a resolidification en aiguilles jaune clair de phénazine β-carbonamide due à l'oxydation à l'air.

Anal. : Th. : 2 H oxydables par molécule ; tr. : 1,990.

Associations moléculaires des acides phénazine α et β-carboxyliques, de leurs esters méthyliques, de leurs amides avec les mésodihydrures correspondants. — Les techniques et les modes opératoires des essais sont les mêmes que dans le cas des corps bleu et violet de la phénazine simple *(opérations effectuées à l'abri de l'air, en tubes scellés sous vide).*

Les essais des mélanges en proportions variables des constituants (phénazine substituée en α ou β et dihydrure correspondant) montrent l'existence de deux sortes de cristaux : des cristaux vert foncé dont la formation est favorisée par un excès du dérivé hydrogéné sur le constituant non hydrogéné et des cristaux vert clair dont la formation est favorisée par un excès du second sur le premier.

Les formes cristallines de ces deux séries de corps sont distinctes dans le cas de l'acide phénazine α-carboxylique (hexagones vert foncé et aiguilles vert clair), alors que dans les autres cas, elles sont presque identiques (aiguilles plus ou moins grosses).

La nature des cristaux verts obtenus dans les divers essais est déterminée soit par l'analyse, soit par le point de fusion instantanée.

La fusion des associations est accompagnée parfois de transformations. Ainsi la fusion instantanée à 259°-260° des cristaux vert foncé de l'association dimoléculaire de l'acide phénazine β-carboxylique est suivie d'une resolidification en aiguilles vert clair de l'autre association, F. inst. 292°-293°, provoquée par l'oxydation du dihydrure par l'air. Par contre le phénomène inverse est observé peu avant la fusion instantanée (156°-157°) de l'association tétramoléculaire vert clair, de l'ester méthylique de l'acide précédent ; à partir de 150° on observe une fusion lente de ces cristaux vert clair suivie d'une resolidification en aiguilles vert bleu de l'association dimoléculaire. Ici il ne semble

y avoir que la sublimation, vers 150°, de l'ester méthylique, sans autoxydation, ce qui donne lieu à la formation de la combinaison équimoléculaire, la plus stable à la chaleur.

Dans tous les cas, l'analyse par la technique à l'iode, donnée précédemment, des produits obtenus, montre que les cristaux vert foncé sont ceux de la phénazhydrine équimoléculaire, tandis que les cristaux vert clair sont ceux de l'association tétramoléculaire de trois molécules de phénazine pour une molécule du dérivé dihydrogéné. Ces deux associations se forment seules en solvant neutre.

La préparation des associations moléculaires se fait comme celle des corps bleus ou violets, de la phénazine. Nous n'indiquons spécialement ci-dessous que la préparation de l'association tétramoléculaire de l'acide phénazine α-carboxylique qui est assez délicate, et celle de la phénazine β-carbonamide qui est différente de celle des autres corps colorés.

Corps vert clair (3 mol d'acide phénazine α-carboxylique + 1 mol dihydrure). — 80 mg (excès de 6 p. 100 sur la théorie) d'acide phénazine α-carboxylique, 25 mg de son dihydrure et 4 cm^3 d'alcool éthylique sont dissous complètement, par chauffage, dans le vide. La solution refroidie rapidement sous courant d'eau avec agitation, laisse déposer de fins cristaux jaunes. On abandonne, à la température ordinaire, jusqu'à début de coloration verte des cristaux (15 à 20 minutes) suivie de prise en masse. On agite vigoureusement, puis on laisse en repos encore 20 à 30 minutes. On redissout alors la majeure partie de la masse cristalline verte et on laisse refroidir lentement; les cristaux non dissous servent d'amorces pour la cristallisation qui se fait en belles aiguilles vertes, F. inst. 244°-245°. Quantité obtenue 90 mg (rendement 90 p. 100).

Corps vert foncé et corps vert clair de la phénazine β-carbonamide et du dihydrure. — Les essais de mélanges en proportions variées de phénazine β-carbonamide et de son hydrure, dans l'alcool éthylique ne donnent pas de résultats nets. Quelles que soient les proportions des constituants en présence et la quantité de solvant on n'a presque jamais affaire à des cristaux verts homogènes, mais à des cristaux verts mélangés à ceux des constituants. L'équilibre paraît s'établir lentement, aussi bien dans les essais par dissolution que dans les essais par précipitation. Pour les essais par dissolution l'augmentation ou la diminution de la température ne provoquent pas une accélération notable de l'établissement de l'équilibre.

Corps vert foncé (1 mol phénazine β-carbonamide + 1 mol dihydrure). — Cependant les essais de mélanges dans l'alcool permettent d'observer des cristaux vert clair, qui se forment facilement et des cristaux

vert foncé. On voit apparaître en particulier à partir de quantités équimoléculaires des constituants, des cristaux vert clair mélangés à des cristaux jaunes de phénazine β-carbonamide. Les cristaux vert foncé ne se forment qu'en présence d'un excès très net du constituant dihydrogéné par rapport à la quantité équimoléculaire; par exemple un mélange de phénazine β-carbonamide 2 mg, dihydrophénazine β-carbonamide 8 mg et alcool éthylique 0,3 cm^3 dépose au bout de quelques mois des cristaux vert foncé, rassemblés en boule parmi des cristaux jaunes de dihydrure en excès. Ces cristaux qui n'ont pu être obtenus purs sont vraisemblablement des cristaux de phénazhydrine, qui fondent instantanément vers 270°, puis se resolidifient en aiguilles jaunes de phénazine β-carbonamide.

Essais dans le dioxane. — Les essais de mélanges dans le dioxane où les solubilités de la phénazine β-carbonamide et de son dihydrure sont voisines et appréciables (à 20° respectivement : 1,5 et 2,5 g/litre) ont donné les mêmes résultats que dans l'alcool. Toutefois il n'a pas été possible d'obtenir des cristaux vert foncé dans les essais par précipitation ; les cristaux vert clair précipitent les premiers, quelles que soient les proportions des constituants ou les conditions opératoires.

Corps vert clair (3 mol de phénazine β-carbonamide + 1 mol de dihydrure). — On porte à dissolution complète, par chauffage sous vide, un mélange de phénazine β-carbonamide (75 mg), dihydrophénazine β-carbonamide (40 mg, excès de 60 p. 100 sur la quantité théorique) et dioxane (5 cm^3). On laisse ensuite refroidir très lentement la solution (4 à 5 heures). Des cristaux verts homogènes, F. inst. 322°-323°, précipitent. Quantité obtenue 90,5 mg (rendement 90 p. 100, calculé par rapport à la phénazine β-carbonamide).

Anal. : Le titrage par oxydation à l'iode est très long ; on l'accélère en chauffant légèrement. Th. : 0,5 H oxydable par unité de phénazine ; tr. : 0,484.

Les caractéristiques des associations di et tétramoléculaires des acides phénazine α et β-carboxyliques, de leurs esters méthyliques et de leurs amides sont données dans les deux tableaux ci-après. En ce qui concerne le domaine d'existence de ces associations, on a indiqué, pour l'association dimoléculaire, la quantité maximum du dihydrure ou de la phénazine qui peut être ajoutée par rapport à la quantité équimoléculaire théorique correspondant à l'autre constituant et pour l'association tétramoléculaire, les quantités minima et maxima de phénazine pouvant être ajoutées à une quantité totale constante de dihydrure dans un volume de solvant déterminé.

Caractéristiques des associations dimoléculaires

$[\Phi_z CO_2R, H_2\Phi_z CO_2R]$

Association dimoléculaire	Domaine d'existence de l'association pure			
	Volume de solvant en cm³	Quantité maximum de $\Phi_z CO_2R$ qui peut être ajoutée à 0,1 g de $H_2\Phi_z CO_2R$	Quantité maximum de $H_2\Phi_z CO_2R$ qui peut être ajoutée à 0,1 g de $\Phi_z CO_2R$	Analyses : H oxydable par molécule (théorie : 1)
$\alpha[\Phi_z CO_2H, H_2\Phi_z CO_2H]$ Plaquettes hexagonales ou aiguilles vert foncé, F. inst. 255°-256°.	Alcool éthylique 5 cm³	0,10	0,13	0,995
$\alpha[\Phi_z CO_2H_3, H_2\Phi_2 CO_2CH_3]$ Plaquettes vert bouteille, F. inst. 153°-154°.	Alcool méthyliqne 5 cm³	0,16	0,22	0,997
$\alpha[\Phi_z CONH_2, H_2\Phi_z CONH_2]$ Aiguilles vert vif, F. inst. 242°-243°.	Alcool éthylique 10 cm³	0,12	0,16	0,995
$\beta[\Phi CO_2H, H_2\Phi_2 CO_2H]$ Plaquettes ou aiguillles vert foncé à éclat métallique, F. inst. 259-260°.	Alcool éthylique 4 cm³	0,10	0,16	0,993
$\beta[\Phi_z CO_2CH_3, H_2\Phi_2 CO_2CH_3]$ Aiguilles ou plaquettes vert-bleu, F. inst. 184°-185°.	Alcool méthylique 5 cm³	non déterminée	0,14	0,992
$\beta[\Phi_z CONH_2, H_2\Phi_2 CONH_2]$ Aiguilles vert foncé, F. inst. vers 270°.	Alcool éthylique	non déterminée	non déterminée	—

Caractéristiques des associations tétramoléculaires

$[3\Phi_z CO_2R,\ H_2\Phi_2CO_2R]$

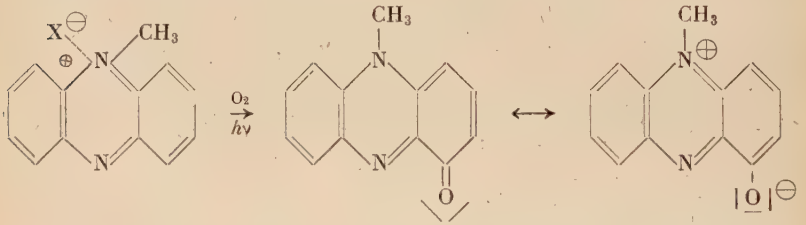
Association tétramoléculaire	Domaine d'existence de l'association pure			
	Volume de solvant en cm³	Quantités totales de Φ_zCO_2R, limites du domaine d'existence (g)	Quantité totale de $H_2\Phi_zCO_2R$ (g)	Analyses : H oxydables par unité de phénazine (théorie : 0,5)
α[$3\Phi_zCO_2H$, $H_2\Phi_zCO_2H$] Aiguilles vertes, F. inst. 244°-245°.	Alcool éthylique 16 cm³	0,30-0,34	0,1	0,498
α[$3\Phi_zCO_2CH_3$, $H_2\Phi_zCO_2CH_3$] Rectangles vert jaunâtre, F. inst. 135°-136°.	Alcool méthylique 10 cm³	0,36-0,42	0,1	0,496
α[$3\Phi_zCONH_2$, $H_2\Phi_zCONH_2$] Aiguilles vert assez vif, F. inst. 230°-231°.	Alcool éthylique 20 cm³	0,32-0,36	0,1	0,496
β[$3\Phi_zCO_2H$, $H_2\Phi_zCO_2H$] Aiguilles vert jaunâtre vif, F. inst. 292°-293°.	Alcool éthylique 8 cm³	0,30-0,36	0,1	0,495
β[$3\Phi_zCO_2CH_3$, $H\Phi_zCO_2CH_3$] Aiguilles ou plaquettes vert clair, F. inst. 156°-157°.	Alcool méthylique 10 cm³	0,32-0,38	0,1	0,491
β[$3\Phi_zCONH_2$, $H_2\Phi_zCONH_2$] Aiguilles vert clair, F. inst. 322°-323°.	Dioxane	non déterminée	non déterminée	0,484

CHAPITRE III

Photochimie de la phénazine et de certains de ses dérivés.

L'étude des propriétés photochimiques de la phénazine a été entreprise en vue de rechercher si ce corps était photooxydable comme les acènes.

Les seules recherches photochimiques effectuées jusqu'à présent dans la série de la phénazine, se rapportent à la photooxydation des solutions aqueuses de sels de N-alcoylphénazinium ([28]). On sait, en particulier, que le méthylsulfate de N-méthylphénazinium se photooxyde en présence d'air en pyocyanine ou méthyl-10.céto-1.dihydro 1-10 phénazine (III*a*) susceptible d'exister sous la forme sel interne (III*b*). La même réaction a été faite également avec les dérivés éthylés correspondants ([28]).



III*a* III*b*

On a voulu diriger les recherches photochimiques dans des voies qui nous auraient permis d'obtenir éventuellement des photooxydes et des photodimères. Pour cela on a commencé par irradier la phénazine et ses dérivés dans le sulfure de carbone, solvant employé généralement pour obtenir des photooxydes d'acènes. Cependant dans ces conditions nous n'avons pas isolé de photooxyde, la phénazine ne s'altérant d'ailleurs que très peu en présence d'air. En présence d'oxygène pur on observe toutefois une absorption très lente de gaz par la solution sulfocarbonique de phénazine, sans doute par attaque du solvant, car on n'isole aucun corps cristallisé autre que la phénazine inattaquée.

Dans les conditions où les α et β-azanthracènes et l'acridine se photodimérisent, c'est-à-dire en solution alcoolique concentrée, la phénazine se transforme lentement en mésodihydrophénazine (II),

---

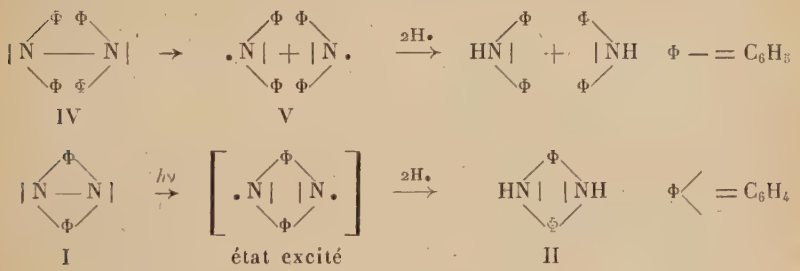
([28]) H Mc Ilwain, *J. Chem. Soc.*, 1937, 1704.

laquelle peut s'associer avec la phénazine n'ayant pas réagi pour donner les combinaisons colorées indiquées précédemment.

Cette différence de comportement de la phénazine est vraisemblablement liée au caractère « azinique » de la molécule et à l'analogie de sa structure avec celle de la tétraphénylhydrazine (IV).

On peut, en effet, admettre que la phénazine (I) n'est autre que la limite vers laquelle tend la tétraphénylhydrazine (IV) lorsque deux des phényles ont été mis en commun. Ceci se justifie par certaines analogies de propriétés des deux corps : l'action des métaux, des réducteurs et des halogènes, par exemple, et l'aptitude de ces composés à former des radicaux libres.

Wieland ([29]) a montré, en effet, que la tétraphénylhydrazine (IV) tend à se dissocier, par chauffage, en radicaux diphénylhydrazyles (V) que l'absence de réactivité vis-à-vis de l'oxygène moléculaire différencie des radicaux triphénylméthyles formés à partir de l'hexaphényléthane. Les diphénylhydrazyles ont tendance à se stabiliser à l'état de diphénylamine par prise d'un atome d'hydrogène en milieu réactionnel :



IV V I état excité II

De même dans le cas de la phénazine (I), chaque atome d'azote en méso uni à deux phényles comme dans le cas des diphénylhydrazyles doit pouvoir, sous l'action de la lumière, passer par un état excité radicalique qui se stabiliserait par capture d'un atome d'hydrogène au solvant.

La photohydruration de la phénazine pourrait ainsi s'admettre facilement par analogie avec ce qui a été observé dans le cas des diphénylhydrazyles.

L'étude de la photohydruration en série phénazinique qui fait l'objet de ce chapitre a été faite seulement pour la phénazine ([30]) et ses dérivés substitués en α ou β : méthylphénazines, acides phénazine carboxyliques, leurs esters méthyliques et leurs amides.

Lorsqu'on irradie à la lumière du jour la phénazine (I) en solvants

([29]) H. Wieland, *Lieb. Ann.*, 1911, 381, 200.
([30]) Ch. Dufraisse, A. Etienne et E. Toromanoff, *C. R.*, 1952, 235, 759

variés, on constate la formation de corps colorés. Sous l'influence de la lumière, la phénazine se comporte comme un accepteur d'hydrogène qu'elle prend au solvant en formant le méso-dihydrure (II) avec production intermédiaire des associations moléculaires colorées, précédemment décrites, l'une bleue résultant de l'union équimoléculaire avec la phénazine initiale, l'autre violette formée d'une molécule de dihydrure pour trois molécules de phénazine.

Ainsi dans l'alcool isopropylique, où les phénomènes sont particulièrement nets, l'hydruration photochimique de la phénazine, sous vide, se passe de la manière suivante : tout d'abord, au bout de quelques minutes d'irradiation, il y a apparition de cristaux très foncés (violets à l'examen microscopique), lesquels se déposent constamment tant qu'il reste des cristaux de phénazine non tranformés, sans apparition de cristaux d'une autre couleur. En poursuivant l'irradiation, commencent à apparaître des cristaux bleus dont la quantité augmente, au détriment des violets, jusqu'à leur transformation totale. Enfin, les cristaux bleus disparaissent à leur tour pour faire place à des cristaux incolores de dihydrophénazine.

Il peut arriver, principalement avec les irradiations intenses, que la succession des trois phases ne soit pas aussi nettement tranchée, les cristaux bleus, par exemple, n'ayant pas le temps de se former.

Pendant ces transformations la liqueur ne prend jamais de teinte foncée; ayant au départ la coloration jaune clair de la phénazine, elle se décolore progressivement.

Les phénomènes tels qu'ils viennent d'être décrits avec l'alcool isopropylique s'observent de manière semblable dans les alcools méthylique et éthylique. Toutefois, des colorations rougeâtres dues à des produits secondaires se développent au cours de l'irradiation de solutions de phénazine dans les alcools éthylique et méthylique, ce qui fait que l'on préfère utiliser l'alcool isopropylique comme exemple type.

Dans les alcools tertiaires, triméthylcarbinol et diméthyléthylcarbinol, l'apparition des cristaux violets, ainsi que l'hydrogénation totale en dihydrophénazine, sont incomparablement plus lentes que dans les alcools primaires ou secondaires précités. De plus les solutions irradiées sont encore plus fortement colorées par des réactions parasites (brun rouge foncé, presque noir) que dans les cas précédents.

Dans d'autres solvants hydrogénés, tels que l'éther, les hydrocarbures aliphatiques (ligroïne, cyclohexane) et aromatiques (toluène, éthylbenzène), benzène excepté, l'hydruration photochimique de la phénazine se fait de la même manière que dans l'alcool isopropylique et donne lieu aux mêmes phénomènes. Seules les vitesses de réaction varient avec la nature du solvant : par exemple, dans l'éther, l'hydruration de la phénazine est encore plus rapide que dans

l'alcool éthylique où l'hydruration photochimique de la phénazine est déjà très rapide : il suffit de deux minutes d'exposition à la lumière solaire, d'une solution éthylique saturée de phénazine pour faire apparaître des cristaux violets. Par contre, la réaction est lente dans le cyclohexane, bien plus lente dans le toluène et plus lente encore dans les solvants cétoniques. L'ordre des vitesses de photohydruration (transformation complète en dihydrophénazine) dans des conditions de concentration (solutions saturées) comparables est approximativement le suivant :

Très rapide	Rapide	Assez lent	Lent	Très lent
1 semaine	Quelques semaines	1 à 2 mois	6 à 10 mois	Plus de 10 mois
Ether	Alcools : éthylique méthylique isopropylique	Cyclohexane Ligroïne	Toluène	Diméthyléthyl-carbinol. Triméthyl-carbinol. Méthyl-éthyl-cétone. Acétone.

Dans le benzène pur, il n'y a pas de réaction.

L'hydruration photochimique de la phénazine se fait aux dépens du solvant : les alcools primaires ou secondaires utilisés sont déshydrogénés en aldéhyde ou cétone correspondantes, mises en évidence, après réaction à la lumière, par leurs combinaisons avec des réactifs caractéristiques des carbonyles ; signalons cependant que, contrairement aux autres produits de déshydrogénation photochimique, la formaldéhyde n'a pu être mise en évidence, dans la solution méthylique de phénazine irradiée, qu'en effectuant la photohydruration en présence d'un réactif de cette aldéhyde (dimédone). La nature des transformations subies par les alcools tertiaires n'a pas fait l'objet de recherches spéciales en raison des difficultés de séparation du ou des produits de réaction photochimique de la masse du solvant initial non transformé.

En ce qui concerne les solvants autres que les alcools, nous n'avons envisagé que les cas du cyclohexane et du toluène. Le premier est déshydrogéné en benzène, mis en évidence par son dérivé nitré. Le second fournit quatre produits différents dont deux seulement ont pu être isolés et identifiés, à savoir : le stilbène et un dimère du stilbène. La nature exacte des deux autres produits (incolores et dont

le point de fusion est supérieur à 200°) n'a pu être déterminée, en raison de la faible quantité disponible de ces deux corps.

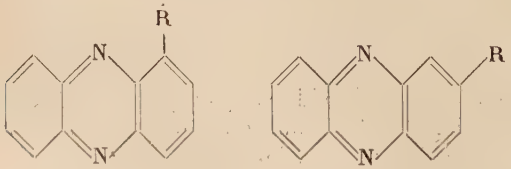
Comme le benzène pur n'est pas déshydrogéné, à la lumière, par la phénazine on peut déceler, dans ce solvant, la présence de certains corps étrangers. A ce sujet, indiquons que même le benzène provenant de la décarboxylation de l'acide benzoïque, quoique plus pur que le benzène commercial déthiofené, est susceptible de contenir une faible proportion (moins de 1 p. 1000) de corps étrangers, qu'on peut éliminer par un traitement préalable qui consiste à irradier sous vide une solution de phénazine dans ce solvant. Un tel solvant, après redistillation, ne réagit plus.

Nous n'avons envisagé, dans ce qui précède, que la photohydruration de la phénazine, à l'abri de l'air ; condition indispensable, par suite de l'extrême oxydabilité de la dihydrophénazine, pour l'observation du phénomène. En ne prenant pas cette précaution on observe uniquement l'oxydation déshydrogénante du solvant puisque la phénazine se régénère au fur et à mesure et se donne ainsi l'apparence de n'y intervenir que par voie catalytique.

En présence d'air, en effet, on ne voit à aucun moment apparaître des cristaux incolores de dihydrophénazine ou même de cristaux bleus. Les cristaux violets les plus prompts à se former, comme on l'a vu, apparaissent parfois mais seulement si la vitesse de leur formation est supérieure à celle de l'oxydation de la dihydrophénazine. C'est ce qui a lieu lorsqu'on soumet à une irradiation intense des solutions alcooliques sursaturées de phénazine : une partie de la dihydrophénazine formée peut alors échapper à l'oxydation par précipitation sous forme de corps violet insoluble.

La photohydruration de la phénazine rappelle celle des cétones dites photoactives étudiée la première fois par Ciamician et Silber ([31]) et étendue ensuite au cas des quinones. Il est à noter toutefois une différence entre la photohydruration des quinones en hydroquinones et celle de la phénazine en dihydrophénazine. La première réaction rétablit la structure aromatique, alors que la seconde la détruit.

Cette étude sur la photohydruration de la phénazine a été étendue au cas de quelques dérivés substitués en α ou β, à savoir : les méthylphénazines, les acides phénazine carboxyliques, leurs esters méthyliques et leurs amides (I*a* et I*b* R = CH_3, CO_2H, CO_2CH_3, $CONH_2$) :



I*a* I*b*

$R = \begin{cases} CH_3 \\ CO_2H \\ CO_2CH_3 \\ CONH_2 \end{cases}$

([31]) G. Ciamician et P. Silber, *Ber.*, 1900, 33, 2911.

Les essais ont été effectués uniquement dans l'alcool isopropylique comme solvant.

Les corps précités s'hydrogènent sous vide de la même manière que la phénazine ; les dérivés dihydrogénés, obtenus avec des rendements sensiblement quantitatifs sont, en général, d'une remarquable pureté. Quelques différences ont été constatées au cours de l'irradiation de ces divers dérivés.

Sauf dans le cas de la phénazine β-carbonamide, l'irradiation sous vide des solutions isopropyliques saturées, fait apparaître les cristaux fortement colorés des associations moléculaires, dont a déjà parlé, entre la phénazine et le N-dihydrure correspondant ; avec la phénazine β-carbonamide il y a passage direct à la dihydrophénazine β-carbonamide. On remarque de plus qu'au cours de l'hydruration de l'α-méthylphénazine, contrairement aux cas de la phénazine et de la β-méthylphénazine on n'observe que des cristaux d'une seule couleur : rouge violet. En outre, la solution d'α-méthylphénazine, initialement jaune clair devient brune par irradiation et elle est brun rosé en fin de réaction alors que dans tous les autres cas les solutions irradiées ont la teinte du dihydrure formé (incolores dans le cas de la β-méthyldihydrophénazine, jaune orangé dans les autres cas).

Les vitesses d'hydruration ont été comparées. D'une manière générale les dérivés β-substitués s'hydrogènent plus rapidement, dans des conditions comparables, que leurs isomères α mais l'ordre des vitesses d'hydrogénation des divers isomères des deux séries n'est pas le même. Il est résumé ci-dessous : on doit remarquer en particulier que la vitesse d'hydruration des sels est toutefois plus lente que celle des acides libres correspondants, laquelle est du même ordre que celle des amides.

Série α : $\Phi_2CH_3 \overset{\text{3 semaines}}{<} \Phi_2CO_2H,\ \Phi_2CONH_2 \overset{\text{1 à 2 mois}}{<} \Phi_2CO_2K \overset{\text{5 à 6 mois}}{<} \Phi_2CO_2CH_3.$

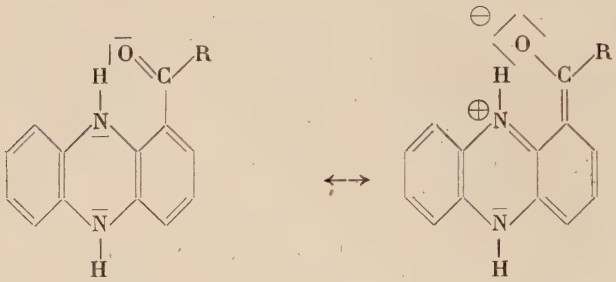
Série β : $\Phi_2CH_3 \overset{\text{qq heures}}{\ll} \Phi_2CO_2CH_3 \overset{\text{1 semaine}}{<} \Phi_2CO_2H,\ \Phi_2CONH_2 \overset{\text{2 à 3 semaines}}{<} \Phi_2CO_2K \overset{\text{1 à 2 mois}}{}$

On peut noter que pour les dérivés β-substitués l'ordre des vitesses de photohydrogénation varie dans le même sens que la solubilité des corps dans l'alcool isopropylique : le plus soluble s'hydrogène le plus rapidement. L'hydruration de la β-méthylphénazine est particulièrement rapide. En série α l'ester méthylique plus soluble dans l'alcool isopropylique que l'acide libre et l'amide s'hydrogène cependant bien plus lentement que ces derniers.

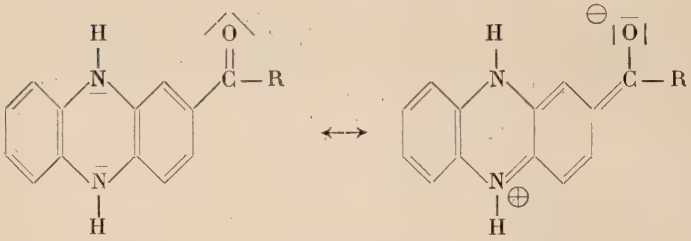
On peut admettre que, dans le cas des dérivés méthylés, le substituant en α, par son encombrement stérique gêne l'hydruration, ce qui n'a pas lieu avec l'isomère β.

D'autre part, pour les dérivés hydrogénés correspondant aux phénazines substituées en α ou en β par un groupe CO_2H, CO_2CH_3,

$CONH_2$ (I*a* et I*b*), l'existence respective de formes mésomères ortho- et paraquinoïdes (II*a* et II*b*) peut expliquer les différences de vitesses d'hydrogénation. Il est, en effet, admis que les paraquinones sont généralement plus stables que les orthoquinones, la création d'une structure paraquinonique demandant moins d'énergie que celle d'une structure orthoquinonique il est naturel, par suite, que l'hydruration des dérivés β-substitués soit plus rapide que celle des dérivés α.



II*a*



II*b*

Partie expérimentale.

Tous les essais d'hydruration photochimique sont effectués de la manière suivante : une solution saturée de la phénazine (substituée ou non) dans un solvant hydrogéné (alcool ou autres solvants) est irradiée à la lumière solaire plus ou moins longtemps. Le solvant est chassé sous vide et le produit brut restant (en général sensiblement pur) est identifié directement avec un échantillon authentique du dérivé dihydrogéné, soit sublimé sous un vide de quelques millimètres de mercure.

Sauf contre-indication tous les essais suivants ont été faits sous vide.

Hydruration de la phénazine dans divers solvants. — ***Alcool méthylique.*** — Phénazine 5 mg, alcool méthylique 0,4 cm³, irradiation 1 mois. Cristaux sublimés incolores, F. inst. 313°-315° de dihydrophénazine. Pour caractériser le formaldéhyde on irradie pendant 3 mois 0,03 g de phénazine, 0,05 de dimédone et 2 cm³ d'alcool méthylique ; il se forme, au bout de ce temps, dans la liqueur brune, 0,015 g de longues aiguilles incolores, F. inst. 191°-192° identiques à la combinaison de dimédone et de formaldéhyde (pas de dépression du point de fusion du mélange).

Une irradiation, dans les mêmes conditions, de la dimédone seule dans l'alcool méthylique ne donne pas de transformation.

Si l'on ne prend pas la précaution d'ajouter avant l'irradiation la dimédone dans la liqueur méthylique de phénazine, sous vide, on ne peut déceler, après coup, la réaction de l'aldéhyde formique sur la dimédone. Le formaldéhyde formé a subi, sans doute, à la lumière, des transformations dont on n'a pas étudié la nature.

Alcool éthylique. — Phénazine 5 mg, alcool éthylique 0,4 cm³, irradiation 3 semaines. Cristaux incolores, F. inst. 315°-316°, de dihydrophénazine. Pour caractériser l'acétaldéhyde on irradie 0,05 g de phénazine dans 2 cm³ d'alcool éthylique pendant deux semaines (juin). On distille la solution sentant l'acétaldéhyde, dans une solution alcoolique de dinitrophénylhydrazine (dinitro 3-4 phénylhydrazine 0,1 g, HCl ($d = 1,19$) 0,5 cm³, eau 1 cm³, alcool éthylique 5 cm³) ; au bout d'une demi-heure de fines aiguilles jaunâtres apparaissent. On les laisse déposer 2 à 3 heures, puis on sépare les cristaux jaunes. Quantité obtenue 0,02 g. Aiguilles jaunes (alcool), F. inst. 166°-167°. Pas de dépression du point de fusion du mélange avec la dinitrophénylhydrazone de l'acétaldéhyde (F. = 168°).

Un essai effectué avec l'alcool éthylique dans les mêmes conditions n'a donné aucun résultat positif.

Alcool isopropylique. — Phénazine 5 mg, alcool isopropylique 0,4 cm³, irradiation un mois. Cristaux incolores de dihydrophénazine, F. inst. 315°-316°. Pour caractériser l'acétone on irradie 0,05 g de phénazine dans 2 cm³ d'alcool isopropylique pendant trois semaines (juin). On sépare la dihydrophénazine de la solution qui est distillée. Le distillat, à odeur d'acétone, est traité par 3 cm³ d'une solution acétique aqueuse (1/1) de 0,05 g de *p*-nitrophénylhydrazine. Après repos d'une nuit on isole 25 mg (rendement, 50 o/o de la théorie en admettant une hydruration complète de la phénazine) de la *p*-nitrophénylhydrazone de l'acétone, F. inst. 148°-149°.

Ether. — Phénazine 5 mg, éther 0,3 cm^3, irradiation d'une semaine (mai), dépôt de cristaux incolores de dihydrophénazine qu'on sublime, F. inst. 315°-316°.

La nature de la transformation subie par l'éther n'a pas été étudiée.

Cyclohexane. — Phénazine 0,045 g, cyclohexane 5 cm^3, irradiation un mois et demi. On sépare la dihydrophénazine, qu'on sublime sous vide, de la solution à odeur benzénique qu'on distille. On caractérise le benzène par nitration. On agite, pendant quinze minutes à la température ordinaire, 3 cm^3 du distillat avec 2 cm^3 de SO_4H_2 concentré ($d = 1,82$) et 1,5 cm^3 de NO_3H pur ($d = 1,38$). On lave à l'eau et on extrait à l'éther. On évapore l'éther et on traite le résidu nitrobenzénique par un mélange sulfonitrique (1 : 1) quelques minutes à 60°-70°. Après traitement de la solution comme ci-dessus on obtient du métadinitrobenzène, F. inst. 88°-89°.

Un essai de nitration du cyclohexane, à température ordinaire, dans les conditions indiquées ci-dessus n'a pas donné de résultat positif.

Benzène. — On irradie pendant quinze mois une solution saturée de 0,110 g de phénazine dans 2 cm^3 de benzène déthiofené, au bout d'une semaine des cristaux violets apparaissent et au bout de sept à huit mois la formation de ces cristaux cesse. On sépare la solution benzénique de la phénazine non dissoute et des cristaux violets (quantité obtenue 12 mg). Le benzène de cette solution est distillé puis utilisé à nouveau.

55 mg de phénazine et 1 cm^3 de distillat précédent sont soumis à l'irradiation en même temps qu'un témoin avec les mêmes quantités de réactifs mais dans lequel le benzène est le benzène déthiofené initial. Après six mois d'exposition à la lumière solaire, dans l'essai avec le benzène « épuise », il n'est pas apparu de cristaux violetsalors que, dans le benzène témoin, les cristaux violets sont déjà visibles au bout d'une semaine d'irradiation ainsi qu'on l'a vu plus haut.

Toluène. — On irradie, pendant treize mois, 95 mg de phénazine dans 3 cm^3 de toluène. On sépare les cristaux incolores de dihydrophénazine, qu'on sublime sous vide, de la solution qu'on entraîne à la vapeur. Le distillat (1 l) est extrait au benzène et au chloroforme. Le solvant, séché sur SO_4Na_2, est chassé et le résidu résineux est sublimé lentement sous vide (15-20 mm de mercure) ce qui permet d'obtenir des prismes incolores, F. inst. 125°-126°, ne donnant pas de dépression en mélange avec du stilbène et des cristaux incolores également, F. inst. 165°-166°, d'un dimère du stilbène déjà décrit par Ciamician et Silber ([32]) capable, par chauffage, de régénérer le stilbène comme

([32]) G. Ciamician et P. Silber, *Ber.*, 1903, 35, 4129.

Φ_2R	Quantité de Φ_2R (mg)	Volume d'alcool isopropylique (cm^3)	Durée d'irradiation	Corps colorés observés pendant l'hydruration	Produit final d'hydruration	Couleur des solutions irradiées
$\alpha\Phi_2CH_3$	12	0,3	1 mois	Cristaux violet-rouge seulement.	Cristaux incolores d'α-méthyldihydrophénazine sublimés, F. inst. 172°-173°.	Brun rosé
$\alpha\Phi_2CO_2H$	5	0,5	2 mois	Cristaux vert olive et vert foncé.	Cristaux orangé-rouge d'acide dihydrophénazine α-carboxylique sublimés, F. inst. 279°-280.	Orangé
$\alpha\Phi_2CO_2CH_3$	10	0,4	6 mois	Cristaux verts.	Cristaux jaunes de α-carbométhoxy-dihydrophénazine, F. inst. 132°-133°.	Jaune orangé
$\alpha\Phi_2CONH_2$	3,5	0,3	2 mois	Cristaux verts.	Cristaux jaunes de dihydrophénazine α-carbonamide, F. inst. 202°-203°.	Jaune orangé
$\beta\Phi_2CH_3$	30	0,4	2 à 3 jours	Cristaux violets et bleus.	Cristaux incolores de β-méthyldihydrophénazine, sublimés, F. inst. 295°-297°.	Incolore à gris verdâtre
$\beta\Phi_2CO_2H$	5	0,5	1 mois	Cristaux verts.	Cristaux jaunes d'acide dihydrophénazine β-carboxylique sublimés, F. inst 260°-261°.	Jaune orangé
$\beta\Phi_2CO_2CH_3$	10	0,4	15 jours	Cristaux verts.	Cristaux jaunes de β-carbométhoxydihydrophénazine sublimés. F. inst. 246°-248°.	
$\beta\Phi_2CONH_2$	4	0,4	1 mois	Aucun.	Cristaux jaunes de dihydrophénazine β-carbonamide sublimés, F. inst. 284°-285°.	

l'ont montré Pailer et Müller ([33]). Le résidu de sublimation est repris par l'éther, puis laissé évaporer lentement ; on obtient de cette manière des aiguilles incolores, F. inst. 280° de structure inconnue.

Le résidu résineux violet noir de l'entraînement à la vapeur dissous dans le cyclohexane et un peu de benzène est chromatographié sur alumine, et élué par un mélange de cyclohexane-benzène (3 : 2). On obtient ainsi les cristaux de nature inconnue : plaquettes incolores, F. inst. 222°-224°, qu'on débarrasse d'une résine jaunâtre par lavage rapide à l'éther.

Hydruration des dérivés de la phénazine dans l'alcool isopropylique. — Le mode opératoire est celui qui a été indiqué précédemment dans le cas de la phénazine. Le tableau de la page précédente (p. 157) résume les résultats obtenus. Les dérivés dihydrogénés sont en général remarquablement purs et les rendements sensiblement quantitatifs.

([33]) M. Pailer et U. Müller, *Monatsh.*, 1948, 79, 615

LIVRES NOUVEAUX

Mises au point de Chimie Analytique pure et appliquée et d'Analyse bromatologique, publiées sous la direction de J.-A. Gautier. Troisième série, par D. Bertrand, H. Guérin, E. Lederer, F. Pellerin, J. Pien, R. Pottier. Un vol. de 192 pages, avec 48 figures (16,5 × 25). Masson et Cie, éditeurs, Paris. Prix : 1 900 fr.

C'est la troisième série de Conférences publiées dans cette nouvelle collection annuelle, sous la direction du Professeur J.-A. Gautier, titulaire de la Chaire de Chimie Analytique de la Faculté de Pharmacie de Paris.

Il se propose de résumer chaque année les faits nouveaux les plus frappants qui intéressent la Chimie Analytique Générale et, plus spécialement, les applications de cette science aux composés organiques et biologiques, ainsi qu'à l'essai des aliments ; cette dernière spécialité est d'ailleurs tout spécialement visée eu égard à l'importance accrue du contrôle des substances comestibles du point de vue de l'hygiène alimentaire.

A cet effet, le Professeur J.-A. Gautier fait appel à la compétence particulière des différents spécialistes français et étrangers qui viennent rendre compte des progrès réalisés, chacun dans leurs domaines.

Les auteurs ne se proposent pas, en général, d'épuiser les sujets traités, susceptibles le plus souvent d'un développement considérable, mais bien plutôt d'en mettre en lumière un aspect original et d'en faire connaître les dernières acquisitions.

Divisions de l'ouvrage.

Les oligo-éléments des denrées alimentaires et leur rôle nutritionnel, par Didier Bertrand.

L'analyse des gaz dans les laboratoires modernes d'analyse, par Henri Guérin. Méthode générale d'analyse des gaz par séparation et volumétrie. — Méthodes particulières d'analyse par séparation. — Méthodes d'analyse sans séparation. — Quelques exemples de méthodes de micro-gazométrie.

Acquisitions récentes en chromatographie, par Edgar Lederer. Chromatographie par adsorption. — Chromatographie par échanges d'ions. — Chromatographie de partage.

Quelques applications pratiques de l'acidimétrie dans les solvants non aqueux, par Fernand Pellerin. Rappel de notions générales. — Rôle et choix du solvant. — Détermination du point équivalence. — Dosage des bases dans l'acide acétique. — Applications à l'analyse fonctionnelle.

Vues actuelles sur le dosage de la matière grasse du lait, par Jean Pien. Définition de la « matière grasse » du lait. — Composition chimique des lipides et des phospholipides du lait. — Structure physique des lipides et des phospholipides du lait. — Principes des méthodes de dosage de la matière grasse du lait.

Méthodes pondérales : Libération de la matière grasse par traitement alcalin. — Etude systématique de la méthode Rose-Gottlieb. — Libération de la matière grasse par traitement acide. — Libération de la matière grasse par la coagulation du lait en milieu faiblement acide. — Libération de la matière par déshydratation. — Etat de la question « méthodes pondérales ».

Méthodes volumétriques : Libération de la matière grasse par traitement acide. — Etude systématique de la méthode Gerber. — Libération de la matière grasse par traitement alcalin. — Libération de la matière grasse par d'autres procédés.

La documentation en chimie analytique. Position du problème. Solutions bibliographiques, par R. Pottier.

Bibliographie sommaire.

P. I.

Le Gérant : G. Masson.

Dépôt légal : 1956, 1er trimestre, n° d'ordre 2365, Masson et Cie, éditeurs, Paris
Imprimerie Barnéoud S. A. (31.0566), Laval, n° 3312. — 3-1956.

RÉARRANGEMENT PROPARGYL-ALLÉNYLIQUE DANS LES SUBSTITUTIONS HÉTÉROLYTIQUES ET DANS LES RÉACTIONS DE TRANSFERT ÉLECTRONIQUE (*)

Par Marcel GAUDEMAR

SOMMAIRE

Introduction.

Chapitre premier. — Préparation des bromures α-acétyléniques.

Préparation des alcools α-acétyléniques.
Préparation des bromures α-acétyléniques.

Chapitre II. — Substitutions nucléophiles intéressant le bromure de propargyle : réactions de quelques dérivés alcalins et de l'ammoniac.

Réactions d'échange avec les dérivés alcalins.
Propargylamines.

Chapitre III. — Nouveaux exemples de substitutions nucléophiles relatives au bromure de propargyle et à ses homologues. Le réarrangement propargylallénylique ou « transposition propargylique »

Réactions d'échange entre le bromure de propargyle et les bromures d'alcoyl-magnésium. Carbures alléniques.
Réactions d'échange entre le bromure de propargyle et les chlorures d'alcoyl-magnésium.
Réactions d'échange entre le bromo-2 pentyne-3 et le bromure d'éthyl-magnésium

---

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques, soutenue le 20 mars 1956.

lication périodique bimestrielle.

Chapitre IV. — Réactions de transfert électronique concernant les bromures α-acétyléniques : combinaisons organométalliques et leurs substitutions électrophiles.

Organomagnésiens.
Organoaluminiques
Organozinciques.
Structure des combinaisons organométalliques du bromure de propargyle.

Conclusions générales.

INTRODUCTION

Le but de ce travail était de rechercher l'existence d'une transposition propargylique comparable à la transposition allylique.

Dans un mémoire fondamental [1] sur la transposition allylique, M. Prévost avait proposé de l'expliquer par l'intervention d'un ion tripolaire.

Soit un dérivé allylique substitué :

$$R - CH = CH - CH_2X.$$

Les réactions d'échange qui remplacent X par Y (que nous supposons d'abord nucléophile) résulteraient de la fixation de Y^- sur l'ion tripolaire :

$$R - \overset{+}{C}H - \overset{-}{C}H - \overset{+}{C}H_2.$$

Cet ion tripolaire a fait place, dans les théories modernes, à l'ion mésomère :

$$R \overset{\varepsilon+}{\cdots} CH \overset{(?)}{\cdots} CH - \overset{\varepsilon'+}{C}H_2.$$

Mais ceci ne change rien aux conclusions primitives : il y a deux possibilités de soudure de l'ion Y^-, conduisant respectivement aux deux molécules :

$$R - CHY - CH = CH_2, \qquad R - CH = CH - CH_2Y.$$

Il s'ensuit que la transposition allylique est toujours possible dans les réactions SN_1 (substitution nucléophile monomoléculaire) ; elle ne serait inapparente que si, par le plus grand des hasards, Y se fixait

---

[1] Ch. Prévost, *Ann. Chim.*, 1928, **10**, 113.

sélectivement sur le carbone qui portait X ; mais la transposition serait alors totale si l'on faisait appel au départ à :

$$R - CHX - CH = CH_2.$$

Toutefois, ces conclusions ne sont valables que pour les réactions dites monomoléculaires.

D'une très longue discussion sur les conditions nécessaires à la réalité de la transposition allylique, il résulte, en définitive, que cette transposition est aussi possible dans les réactions bimoléculaires, soit du type PE_2 [processus électrophile bimoléculaire ([2]) ([3])] qui fait intervenir l'ion carbénium mésomère, soit même de type SN_2' (substitution nucléophile bimoléculaire avec transposition). De fait, cette transposition a été effectivement constatée dans des réactions qu'il convient de classer dans les types SN_1, PE_2, SN_2' ([4]), et, si nous ne voulons envisager que la possibilité de cette transposition, il est inutile de s'imposer un processus élémentaire particulier.

Nous allons donc pouvoir traiter théoriquement le problème des molécules propargyliques dans l'hypothèse simple d'une réaction pseudomonomoléculaire (SN_1 ou PE_2), ce qui n'exclut pas des conclusions identiques pour les processus SN_2' ainsi que pour les substitutions électrophiles qui feraient intervenir des ions mésomères négatifs.

Soit une molécule propargylique :

$$R - C \equiv C - \underset{\displaystyle X}{\underset{|}{CH}} - R'$$

L'ion mésomère serait :

$$R - \overset{\varepsilon+}{C} \equiv \overset{(?)}{C} \cdots \overset{\varepsilon'+}{CH} - R' \qquad \text{(ou l'ion tripolaire } R - \overset{+}{C} = \overset{-}{C} - \overset{+}{CH} - R')$$

et pourrait donner naissance en présence de Y^- aux deux isomères :

$$R - C \equiv C - \underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{CH}} - R' \qquad \text{et} \qquad R - \underset{\displaystyle Y}{\underset{|}{C}} = C = CH - R'.$$

La réaction normale conduirait à un acétylénique, la transposition à un allénique.

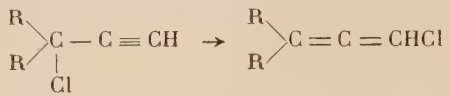
De fait, un exemple isolé d'un tel réarrangement se trouve, d'ailleurs

---

([2]) Ch. Prévost, *Comptes rendus*, 1953, 236, 288.
([3]) Ch. Prévost, *Comptes rendus*, 1954, 238, 245.
([4]) B. D. England, *J. of Chem. Soc.*, 1955, 1615.

sans commentaire, dans une publication datant de 1935 ([5]) et qui avait d'abord échappé à M. Prévost et à nous-même. De plus, à défaut de réaction anormale proprement dite, on connaissait depuis longtemps l'isomérisation prototropique des acétyléniques vrais en alléniques ([6]) :

Enfin un exemple d'isomérisation anionotropique :



est dû à Favorskaya ([7]), mais publié en 1940, le mémoire (*) ne fut diffusé en France qu'à la fin des hostilités. Aussi M. Prévost ([8]), dans un cours professé en 1946 (chimie approfondie), ne considérait-il la transposition propargylique que comme une simple éventualité probable.

L'apparition de l'alcool propargylique sur le marché nous offrit le moyen de vérifier la réalité de la transposition propargylique et d'en exploiter la généralité éventuelle.

Nous avons tout d'abord constaté que le bromure de propargyle $HC \equiv C - CH_2Br$, agit sur les organomagnésiens dès — 30° ([9]), engendrant un mélange des carbures :

$$R - CH_2 - C \equiv CH \qquad \text{et} \qquad R - CH = C = CH_2$$

dans lequel le second domine nettement.

Ceci laissait peu d'espoir d'obtenir le magnésien :

$$CH \equiv C - CH_2MgBr \text{ (éther)}.$$

Cependant nous avons constaté, avec surprise, que le bromure de propargyle engendre un magnésien avec d'excellents rendements et qu'il est sans action ultérieure sur lui ; l'hydrolyse de ce magnésien conduit, en quantités comparables, aux deux carbures :

$$HC \equiv C - CH_3 \qquad \text{et} \qquad H_2C = C = CH_2.$$

La transposition propargylique est donc possible, tant dans la substitution nucléophile, que dans la substitution électrophile, car nous

([5]) J. H. Ford, C. D. Thompson et C. S. Marwell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 2619.

([6]) Favorski, *J. prakt. Chem.*, 1888, 392.

([7]) T. A. Favorskaya et A. I. Zakharova, *C. A.*, 1940, **34**, 7844.

([8]) Ch. Prévost, Structure et Réactivité, *C. D. U.*, 1947, 91.

([9]) Ch. Prévost, M. Gaudemar et J. Honigberg, *Comptes rendus*, 1950, **230**, 1186.

(*) Mémoire précédé d'une courte note : Favorski, *Comptes Rendus*, 1935, **200**, 839.

montrerons plus loin que le magnésien obtenu à partir du bromure de propargyle a bien la forme propargylique :

$$HC \equiv C - CH_2MgBr \text{ (éther)}.$$

Nous avons constaté, en outre, que sa carbonatation conduit à un mélange d'acide acétylénique et d'acide allénique, ce qui constitue un autre exemple de transposition propargylique.

Sur le point de publier ces premiers résultats, nous avons eu connaissance d'un travail récent ([10]) apportant une confirmation indirecte de ceux-ci ; dans les mois qui suivirent de nombreuses publications américaines ([11]) ([12]) ([13]) ([14]) vinrent renforcer la démonstration de l'existence de la transposition propargylique, et c'est en concurrence serrée avec l'école américaine que nous avons dû poursuivre ces travaux.

Cherchant à trouver de nouveaux exemples et à généraliser aux homologues nous avons pu constater que la transposition propargylique est assez exceptionnelle, en particulier que les magnésiens propargyliques se condensent aux dérivés carbonylés en engendrant exclusivement des alcools acétyléniques ([9]) ([15]). De même, la double décomposition entre bromure de propargyle et divers hydrures ou dérivés sodés ne semble pas conduire à des composés alléniques en quantité appréciable ([16]) ([17]).

Nous avons pu constater ensuite que le bromure de propargyl-magnésium se transforme lentement en bromure de propynyl-magnésium $BrMg\ C \equiv C - CH_3$ par une réaction bimoléculaire. Cela nous a fait envisager comme possible la formation du dimagnésien :

$$BrMg - C \equiv C - CH_2 - MgBr$$

sous l'action du bromure d'éthyl-magnésium. Ce dimagnésien se forme effectivement et réagit normalement deux fois sur les aldéhydes et les cétones ([15]).

La formation du bromure de propargyl-magnésium n'est pas concurrencée par une réaction de Wurtz, tout au moins dans l'éther. Il n'en est malheureusement plus de même pour certains homologues ; c'est pourquoi nous avons cru devoir essayer divers solvants et divers métaux afin d'orienter la réaction vers la formation exclusive du dérivé métallique.

([10]) G. R. Lappin, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 2619.
([11]) J. H. Wotiz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 1639.
([12]) J. H. Wotiz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 693.
([13]) J. H. Wotiz, J. B. Matthews et J. A. Lieb, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5503.
([14]) J. H. Wotiz et R. J. Palchak, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1971.
([15]) M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 1951, **233**, 64.
([16]) J. Chauvelier et M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 1951, **232**, 167.
([17]) M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 1953, **237**, 71.

Nous avons eu la chance de constater que l'aluminium ([18]) ([19]) remplace avantageusement le magnésium surtout en vue de la synthèse des alcools, non seulement dans le cas des bromures α-acétyléniques, mais également dans celui des bromures α-éthyléniques.

De plus, dans le tétrahydrofuranne, ces mêmes bromures engendrent des zinciques par attaque directe du métal ordinaire, et ces dérivés métalliques se comportent comme les magnésiens sans présenter sur eux d'avantage marqué.

Il est curieux de constater que la formation de ces organo-métalliques n'avait pas encore été signalée.

Tels sont les principaux résultats dont le présent travail donnera le détail, sans d'ailleurs suivre le plan chronologique résumé dans cette introduction.

CHAPITRE PREMIER

Préparation des bromures α-acétyléniques.

Les bromures α-acétyléniques du type $R-C\equiv C-\underset{\underset{Br}{|}}{CH}-R'$ on été obtenus par éthérification des alcools correspondants au moyen du tribromure de phosphore. Nous avons donc été amené, au début de ce travail, à préparer toute une série d'alcools α-acétyléniques, d'ailleurs tous connus.

Le premier terme de la série, l'alcool propargylique $HC\equiv C-CH_2OH$ est commercial. Sa préparation industrielle consiste à faire réagir l'acétylène sur le formol en présence de catalyseurs à base d'acétylure de cuivre et d'argent. Il est possible de l'obtenir au laboratoire par la méthode de Henry ([20]) (potasse aqueuse sur $CH_2=CBr-CH_2OH$) ou par action de la soude aqueuse sur $CHCl=CH-CH_2OH$ ([21]).

Les autres alcools utilisés au cours de ce travail sont les suivants :

$CH_3-CHOH-C\equiv CH$ méthyléthynylcarbinol ou butyne-1 ol-3.
$CH_3-CHOH-C\equiv C-CH_3$ méthylproprynylcarbinol ou pentyne-3 ol-2.
$CH_3-CHOH-C\equiv C-C_4H_9$ méthylhexynylcarbinol ou octyne-3 ol-2.
$C_6H_5-C\equiv C-CH_2OH$ phénéthynylcarbinol ou phényl-1 propyne-1 ol-3.
$C_6H_5-CHOH-C\equiv CH$ phényléthynylcarbinol ou phényl-1 propyne-2 ol-1.

([18]) Ch. Prévost et M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 1954, 239, 282.
([19]) M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 1954, 239, 1303.
([20]) L. Henry, *Ber.*, 1872, 5, 453 et 569.
([21]) N. V. de Bataafsche Petroleum Maatochappij, *C. A.*, 1949, 43, 5410.

$C_6H_5 - C \equiv C - CHOH - CH_3$ phénéthynylméthylcarbinol ou phényl-1 butyne-1 ol-3.

$C_6H_5 - CHOH - C \equiv C - CH_3$ phénylpropynylcarbinol ou phényl-1 butyne-2 ol-1.

Préparation des alcools α-acétyléniques.

Le méthyl-éthynyl-carbinol $CH_3 - CHOH - C \equiv CH$, a été obtenu par divers auteurs. Lespieau ([22]) attaque $CH_2 = CBr - CHOH - CH_3$ par la potasse aqueuse. L'I. G. Farbenindustrie ([23]) condense l'acétylène sur l'acétaldéhyde en présence d'acétylure de cuivre et d'argent. Campbell et Eby ([24]) utilisent comme catalyseur le tertiobutylate de potassium dans l'alcool tertiobutylique. Seguin ([25]) réalise la condensation acétylène-acétaldéhyde par la potasse et l'amidure de sodium dans l'éther ou le méthylal. Enfin, Hennion et Murray ([26]) font réagir l'acétaldéhyde sur l'acétylure de sodium au sein de l'ammoniac liquide. C'est cette dernière méthode que nous avons retenue, car elle est susceptible de fournir facilement des quantités importantes d'alcool.

Mode opératoire. — On introduit environ deux litres d'ammoniac liquide dans un ballon à trois cols de trois litres, calorifugé et muni d'un agitateur central. 92 g (4 at.-g.) de sodium sont ajoutés rapidement par petits morceaux; la solution présente une teinte bleue intense. On fait barboter l'acétylène sec jusqu'à décoloration (environ 4 heures); cette phase de la réaction peut être accélérée ([27]) par un catalyseur (nitrate ferrique). 176 g (4 mol.) d'aldéhyde acétique dissous dans 200 cm³ d'éther anhydre sont alors additionnés goutte à goutte. Après quelques heures d'agitation, 700 cm³ d'éther anhydre sont ajoutés. Après 24 heures de repos la plus grande partie de l'ammoniac est éliminée. L'alcoolate est alors hydrolysé par la glace pilée et la masse réactionnelle neutralisée par l'acide chlorhydrique dilué et glacé. On chasse l'éther et on élimine l'alcool par azéotropie. L'azéotrope est purifié par les traitements habituels.

Le remplacement du sodium par le lithium n'a pas amélioré le rendement qui est de 20 à 30 p. 100.

$Eb_{150\ mm}$: 66°-67° ; n_D^{20} : 1,426 ; d_{20} : 0,894.

([22]) R. Lespieau, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **39**, 993.
([23]) I. G. Farbenindustrie, *C. A.*, 1940, **34**, 4392.
([24]) E. N. Campbell, B. K. Campbell et L. T. Eby, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 2882.
([25]) P. Seguin, *Bull. Soc. Chim.*, 1945, **11**, 948.
([26]) G. F. Hennion et W. S. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 1220.
([27]) J. Cymerman, I. M. Heilbron et E. R. H. Jones, *J. Chem. Soc.*, 1945, 90.

Méthyl-propynyl-carbinol $CH_3 - CHOH - C \equiv C - CH_3$. — Iotsitch ([28]) prépare cet alcool par réaction de l'acétaldéhyde sur le magnésien du propyne. Nous avons suivi cette méthode.

Le propyne est obtenu avec un rendement de 70 p. 100 à partir du dibromure de propylène et de la potasse butylique. Le magnésien se fait facilement, avec un bon rendement, en faisant barboter le gaz, préalablement séché sur chlorure de calcium, dans le bromure d'éthyl-magnésium. L'appareil est muni d'un réfrigérant à neige carbonique qui laisse passer l'éthane et fait rétrograder le propyne. Pendant la condensation de l'acétaldéhyde, la masse réactionnelle est maintenue au voisinage de 0°. L'alcool est séparé par les traitements habituels.

Eb : 136°-138° ; n_D^{20} : 1,447 ; d_{20} : 0,904.
Rendement par rapport au propyne : 70 p. 100.

Le méthyl-hexynyl-carbinol $CH_3 - CHOH - C \equiv C - C_4H_9$ a été obtenu par Campbell et Eby ([24]) (dérivé sodé de l'hexyne sur l'acétaldéhyde dans l'ammoniac liquide) et par Wotiz ([29]) (magnésien de l'hexyne sur l'acétaldéhyde). Nous avons procédé comme ce dernier auteur.

Préparation de l'hexyne. — Une méthode élégante ([30]) consiste à faire réagir le bromure de butyle sur l'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide. Nous avons amélioré le rendement indiqué par les auteurs (56 p. 100) en remplaçant le sodium par le lithium ; l'acétylure de lithium présente, en effet, sur l'acétylure de sodium, l'avantage d'être beaucoup plus soluble dans l'ammoniac liquide et, par suite, de réagir plus régulièrement sur les éthers bromhydriques. La technique opératoire est analogue à celle utilisée à la préparation du méthyléthynylcarbinol ; les rendements, un peu variables d'une préparation à une autre, sont de l'ordre de 80 p. 100.

Préparation de l'alcool. — Le magnésien de l'hexyne se fait facilement en introduisant le carbure dans le bromure d'éthyl-magnésium. Après condensation sur l'aldéhyde acétique et traitements habituels, on obtient le méthylhexynylcarbinol.

$Eb_{13\ mm}$: 82°-83° ; n_D^{20} : 1,435 ; d_{20} : 0,858.
Rendement par rapport à l'hexyne : 83 p. 100.

Le phénéthynyl-carbinol $C_6H_5 - C \equiv C - CH_2OH$ a été décrit par Moureu ([31]) (dérivé sodé du phénylacétylène et trioxyméthylène), par

([28]) G. I. Iotsitch, *Bull. Soc. Chim.*, 1910, 8, 889.
([29]) J. H. Wotiz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, 72, 5055.
([30]) Vaughin, Hennion, Vogt et Nieuland, *J. Org. Chem.*, 1938, 2, 5.
([31]) Ch. Moureu et E. André, *Comptes rendus*, 1913, 157, 896.

Lai ([32]) et par Grédy ([33]) (magnésien du phénylacétylène et trioxyméthylène). Nous avons suivi cette deuxième méthode.

Le phénylacétylène est obtenu facilement à partir du bromure de styrolène en éliminant une première molécule d'acide bromhydrique par l'éthylate de sodium, puis une seconde molécule par la potasse alcoolique ([34]). Le rendement par rapport au styrolène est de 72 p. 100.

Nous avons préparé le magnésien du phénylacétylène en faisant réagir le carbure sur le bromure d'éthyl-magnésium. Le trioxyméthylène est alors introduit en une seule fois, et il est nécessaire de chauffer à l'ébullition de l'éther et d'agiter pendant 48 heures pour avoir un bon rendement en alcool.

$Eb_{15\,mm}$: 137° ; n_D^{20} : 1,587 ; d_{20} : 1,07.
Rendement par rapport au phénylacétylène : 60 p. 100.

Phényl-éthynyl-carbinol $C_6H_5 - CHOH - C \equiv CH$. — Plusieurs auteurs ont obtenu cet alcool :

Lespieau ([22]) fait réagir le benzaldéhyde en défaut sur le dimagnésien de l'acétylène.

Campbell et Eby ([24]), Hennion et Murray ([26]) et Jones et McCombie ([35]) condensent le benzaldéhyde avec l'acétylure de sodium dans l'ammoniac liquide. Nous avons procédé de même.

F : 22° ; $Eb_{16\,mm}$: 116° ; n_D^{21} : 1,548 ; d_{21} : 1,065.
Rendement : 60 p. 100.

Le phénéthynyl-méthyl-carbinol $C_6H_5 - C \equiv C - CHOH - CH_3$ a été signalé par Moureu et Desmots ([36]) (acétaldéhyde et phénylacétylène sodé), par Grédy ([33]) et par Campbell et McGuire ([37]) (acétaldéhyde et magnésien du phénylacétylène). C'est cette dernière méthode que nous avons retenue. Pour obtenir un bon rendement, il est nécessaire de condenser l'acétaldéhyde en maintenant la masse réactionnelle au voisinage de 0° et de faire la première distillation de l'alcool sous faible pression.

$Eb_{12\,mm}$: 127° ; n_D^{12} : 1,572 ; d_{12} : 1,026.
Rendement par rapport au phénylacétylène : 90 p. 100.

([32]) T. Y. Lai, *Bull. Soc. Chim.*, 1933, 35, 682.
([33]) B. Grédy, *Ann. Chim.*, 1935, 4, 5.
([34]) J. Chauvelier, *Ann. Chim.*, 1948, 3, 395.
([35]) E. R. H. Jones et J. T. McCombie, *J. Chem. Soc.*, 1942, 733.
([36]) Ch. Moureu et H. Desmots, *Bull. Soc. Chim.*, 1902, 27, 371.
([37]) K. Campbell et M. J. McGuire, *C. A.*, 1941, 35, 5872.

Le phényl-propynyl-carbinol $C_6H_5-CHOH-C\equiv C-CH_3$ a été préparé par Iotsitch ([28]) en condensant le benzaldéhyde avec le magnésien du propyne. Nous avons employé cette méthode.

F : 30° ; $Eb_{12\ mm}$: 132°-134°.
Rendement par rapport au propyne : 50 p. 100.

Préparation des bromures α-acétyléniques.

Jusqu'à ces dernières années, la littérature ne mentionnait que quelques bromures α-acétyléniques ([38]) ([39]) ([40]) ([41]) ; nous en avons préparé un certain nombre car ils constituaient la matière première de notre travail.

Les chercheurs anglais et américains étudiant la transposition propargylique ont, dans le même temps, décrit également plusieurs de ces bromures. Leur préparation ne présente aucune difficulté, tout au moins pour ceux dont l'halogène n'est pas en α d'un noyau benzénique ; il suffit de traiter l'alcool correspondant par le tribromure de phosphore.

Bromure de propargyle $HC\equiv C-CH_2Br$. — Nous l'avons préparé par la méthode de Kirrmann ([58]) : estérification de l'alcool propargylique par le tribromure de phosphore en présence de pyridine. L'alcool employé est le produit technique à 98 p. 100, non redistillé. En effet, les rendements sont les mêmes dans l'emploi de l'alcool pur ou de l'alcool technique ; une distillation dangereuse par suite des risques d'explosion est ainsi évitée. La pyridine est séchée sur potasse ; le tribromure de phosphore est préparé par action du brome sur le phosphore rouge en suspension dans le tétrachlorure de carbone.

Mode opératoire. — Dans un ballon à trois cols de 2 l muni d'un agitateur central à joint de mercure, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, on introduit 600 g (2 mol. + 10 p. 100) de tribromure de phosphore et quelques gouttes de pyridine. (336 g-6 mol.) d'alcool propargylique contenant 5 p. 100 de pyridine sont alors additionnés goutte à goutte en une demi-heure environ ; le ballon est refroidi dans l'eau glacée de façon à éviter une élévation trop brutale de la température. La première distillation est faite dans le ballon réactionnel sous 200 mm ; le bromure passe au voisinage de 50°. La rectification est effectuée à pression atmosphérique.

([38]) A. Kirrmann, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, 39, 698.
([39]) J. Braun et L. Tauber, *Ann.*, 1927, 458, 105.
([40]) J. A. Toussaint et H. H. Wenzke, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, 57, 668.
([41]) R. Golse, *Ann. Chim.*, 1948, 3, 550.

Eb : 82°-83° ; n_D^{15} : 1,497 ; d_{15} : 1,587.
Le rendement est variable d'une préparation à une autre : 80 à 85 p. 100.

Bromo-3 butyne-1 C_4H_5Br, $CH_3 - CHBr - C \equiv CH$, même mode opératoire.

$Eb_{470\ mm}$: 50°.
Rendement : 46 p. 100.

Bromo-2 pentyne-3 C_5H_7Br, $CH_3 - CHBr - C \equiv C - CH_3$, méthode de préparation identique.

$Eb_{70\ mm}$: 63° ; n_D^{16} : 1,496 ; d_{16} : 1,407.
Rendement : 63 p. 100.

Ce mode opératoire ne convient plus pour les homologues supérieurs ; en traitant le phényl-éthynyl-carbinol par le tribromure de phosphore nous avons observé une décomposition brutale. Aussi avons-nous modifié la méthode : l'alcool, dissous dans trois fois son volume d'éther anhydre, est introduit goutte à goutte dans le tribromure de phosphore de façon à maintenir une douce ébullition. La solution éthérée est alors jetée sur la glace et lavée abondamment à l'eau. Après les traitements habituels le bromure est distillé avec précaution.

Bromo-2 octyne-3 $CH_3 - CHBr - C \equiv C - C_4H_9$. — Il a été décrit par Wotiz ([14]).

$Eb_{17\ mm}$: 80°-82° ; n_D^{15} : 1,480.
Rendement : 78 p. 100.

Bromo-3 phényl-1 propyne-1 $C_6H_5 - C \equiv C - CH_2Br$. — Cet halogénure a été préparé par Braun et Tauber ([39]).

$Eb_{2\ mm}$: 92° ; $Eb_{12\ mm}$; 123° ; n_D^{12} : 1,625 ; d_{12} : 1,400.
Rendement : 97 p. 100.

Bromo-3 phényl-1-butyne-1 $C_6H_5 - C \equiv C - CHBr - CH_3$. — Il a été obtenu par Golse ([41]).

$Eb_{0,1\ mm}$: 72° ; $Eb_{20\ mm}$: 132° ; n_D^{20} : 1,605 ; d_{20} : 1,329,
Rendement : 89 p. 100.

Bromo-1 phényl-1 propyne-2 $C_6H_5 - CHBr - C \equiv CH$.

Bromo-1 phényl-1 butyne-2 $C_6H_5-CHBr-C\equiv C-CH_3$. — Il ne nous a pas été possible d'isoler ces deux halogénures à l'état de pureté. Stables dans l'éther, ces deux bromures se polymérisent lorsqu'on veut éliminer le solvant, même sous vide à température ambiante. Mais il est possible d'utiliser les solutions éthérées à différentes synthèses.

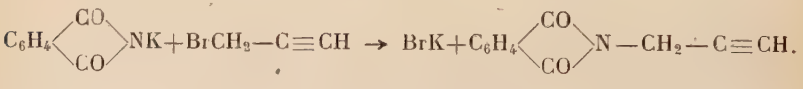
Il ne faut pas oublier la possibilité d'une transposition propargylique dans l'estérification d'un alcool α-acétylénique. Cette transposition ne semble pas se produire, ou tout au moins les bromures obtenus sont bien sous forme acétylénique. En effet, dans le cas des acétyléniques vrais, le dosage d'hydrogène mobile est correct. Nous ne disposons pas de ce critère lorsque les halogénures sont acétyléniques bisubstitués, mais la fixité des points d'ébullition exclut la présence de l'isomère allénique ; dans les quelques exemples où l'on connaît les deux bromures isomères, l'allénique bout nettement plus bas.

CHAPITRE II

Substitutions nucléophiles intéressant le bromure de propargyle : réactions de quelques dérivés alcalins et de l'ammoniac.

Réactions d'échange avec les dérivés alcalins.

Phtalimide potassé. — Le bromure de propargyle réagit normalement avec le phtalimide potassé ; il se forme le *propargylphtalimide :* $C_{11}H_7O_2N$:



Nous avons obtenu un seul produit présentant les caractères de la fonction acétylénique vrai ; nous n'avons pas pu mettre en évidence l'isomère allénique.

Mode opératoire. — 18,5 g (0,1 mol.) de phtalimide potassé sont mis en suspension dans 300 cm^3 d'alcool absolu ; 12 g (0,1 mol.) de bromure de propargyle sont ajoutés en une seule fois. On chauffe à reflux pendant une heure. Après filtration du bromure de potassium le propargylphtalimide cristallise par refroidissement. F : 142°.

Après plusieurs recristallisations le propargylphtalimide pur se présente sous forme d'aiguilles blanches fondant à 147° (rendement : 54 p. 100).

Butylate de sodium. — La double décomposition avec le bromure de propargyle conduit à l'*oxyde de butyle et de propargyle :* $C_7H_{12}O$:

$$C_4H_9ONa + BrCH_2 - C \equiv CH \rightarrow BrNa + C_4H_9 - O - CH_2 - C \equiv CH.$$

Nous n'avons pas observé d'isomère allénique.

Mode opératoire. — 5,7 *g* (0,25 at.-g.) de sodium finement granulé sont chauffés à reflux dans l'éther avec 18,5 g (0,5 mol.) d'alcool butylique jusqu'à disparition totale du métal. 30 g (0,25 mol.) de bromure de propargyle sont alors ajoutés ; l'ébullition est maintenue pendant plusieurs heures. Le bromure de sodium est éliminé par filtration, l'éther chassé et l'oxyde de butyle et de propargyle distillé.

Eb : 126° ; n_D^{21} : 1,416 ; d_{21} : 0,827 ; R_M^{mes} : 33,98 ; R_M^{cal} : 34,17.
Rendement : 45 p. 100.
Dosage ([42]) de la fonction acétylénique vrai : 97 p. 100.

Phénate de sodium. — Il réagit normalement sur le bromure de propargyle avec formation *d'oxyde de phényle et de propargyle :* C_9H_8O :

$$C_6H_5ONa + BrCH_2 - C \equiv CH \rightarrow BrNa + C_6H_5 - O - CH_2 - C \equiv CH.$$

Nous n'avons pas trouvé d'isomère allénique.

Mode opératoire. — 11,5 *g* (0,5 at-g.) de sodium sont dissous dans 250 cm³ d'alcool absolu ; 47 *g* (0,5 mol.) de phénol en solution dans un peu d'alcool absolu sont ajoutés goutte à goutte. Après l'introduction de 60 *g* (0,5 mol.) de bromure de propargyle en une demi-heure environ, on chauffe au bain-marie pendant quatre heures. Le bromure de sodium est éliminé par filtration et l'alcool chassé sous 200 mm. Le résidu est repris par un peu d'eau et extrait à l'éther ; après les traitements habituels on distille l'éther-oxyde :

$Eb_{15\ mm}$: 87° ; n_D^{16} : 1,537 ; d_{16} : 1,033 ; R_M^{mes} : 39,01 ; R_M^{calc} : 39,80.
Rendement : 87 p. 100.
Dosage de la fonction acétylénique vrai : 99 p. 100.

Ce composé avait été préparé par Henry ([43]) par enlèvement de 2 mol. d'hydracide à l'éther oxyde bromé :

$$C_6H_5 - O - CH_2 - CHBr - CH_2Br.$$

Mais le produit décrit contenait encore certainement du brome car la densité était de 1,246.

([42]) Marszak et M. Koulkes, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 364.
([43]) L. Henry, *Comptes rendus*, 1883, 96, 1235.

Acétate de sodium. — La double décomposition avec le bromure de propargyle conduit normalement à l'*acétine acétylénique :* $C_5H_6O_2$:

$$CH_3 - COONa + BrCH_2 - C \equiv CH \rightarrow CH_3 - COOCH_2 - C \equiv CH + BrNa.$$

Nous n'avons pas observé d'acétine allénique.

Mode opératoire. — 45 g (0,5 mol.) d'acétate de sodium fondu et 60 g (0,5 mol.) de bromure de propargyle sont chauffés pendant cinq heures dans 150 cm^3 d'acide acétique, à la température d'ébullition du solvant. Le bromure de sodium est éliminé par filtration, un peu d'eau est ajoutée. Après extraction à l'éther la phase organique est lavée abondamment à l'eau puis agitée avec une solution de carbonate de potassium, afin d'éliminer complètement l'acide acétique. La phase éthérée est séchée sur carbonate de potassium, l'éther est ensuite chassé et l'acétate de propargyle distillé.

Eb : 123° ; n_D^{24} : 1,418 ; d_{24} : 0,999 ; R_M^{mes} : 24,72 ; R_M^{cal} : 24,94.
Rendement : 50 p. 100.
Dosage de la fonction acétylénique vrai : 99,5 p. 100.

Acétylacétate d'éthyle sodé. — Nous allons nous étendre un peu plus longuement sur les réactions étudiées car elles constituent une méthode de synthèse presque illimitée des acides et des cétones γ-acétyléniques.

L'acétylacétate d'éthyle sodé réagit normalement sur le bromure de propargyle ; il y a formation de *propargylacétylacétate d'éthyle :* $C_9H_{12}O_3$:

$$\begin{matrix} CH_3 - CO \\ \diagdown \\ C_2H_5 - O - CO \end{matrix} \!\!> CHNa + BrCH_2 - C \equiv CH \rightarrow BrNa + \begin{matrix} CH_3 - CO \\ \diagup \\ C_2H_5 - O - CO \end{matrix} \!\!> CH - CH_2 - C \equiv CH.$$

Nous n'avons pas trouvé d'isomère allénique. En effet, si la fonction acétylénique de l'ester lui-même n'est pas dosable par la méthode de Marszak et Koulkes, la propargylacétone et l'acide propargylacétique obtenus par coupure cétonique ou par coupure acide sont, eux, parfaitement identifiables. Enfin, les rendements excellents de ces coupures excluent l'hypothèse de la perte éventuelle des isomères alléniques. Quelque temps après notre publication de la synthèse du propargylacétylacétate d'éthyle ([44]), Colonge et Gelin ([45]) ([46]) retrou-

([44]) M. Gaudemar, Comm. orale, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 364.
([45]) J. Colonge et R. Gelin, Comm. orale, *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 927.
([46]) J. Colonge et R. Gelin, *Comptes rendus*, 1952, 234, 633.

vaient ce corps par une méthode analogue à la nôtre à partir du chlorure de propargyle. Il ne semble pas qu'ils aient observé de transposition propargylique, les constantes qu'ils indiquent étant presque identiques à celles que nous avons mesurées.

A côté du produit principal de la réaction, ces mêmes auteurs ([47]) signalent le propargylacétate d'éthyle, résultant d'une coupure éthérée du propargylacétylacétate d'éthyle, et le dipropargylacétylacétate d'éthyle. Du reste, nous avons certainement obtenu ce même composé, toutefois sans l'isoler (*), car la dégradation du produit brut de la réaction a conduit, à côté de la propargylacétone et de l'acide propargylacétique, à l'acide dipropargylacétique.

Mode opératoire. — Il est identique à celui suivi pour la préparation de l'oxyde de phényle et de propargyle. Constantes du propargylacétylacétate d'éthyle :

$Eb_{0,3\ mm}$: 84°; n_D^{16} : 1,452; d_{11} : 1,032; R_M^{mes} : 43,91; R_M^{cal} : 43,37.
Rendement : 53 p. 100.

Coupure cétonique et coupure acide du propargylacétylacétate d'éthyle. — Nos expériences étaient en cours lorsque Colonge et Gelin publièrent leur première note ([46]) sur ce sujet. Toutefois, les auteurs ne poursuivaient que la synthèse des cétones γ-acétyléniques sans envisager la coupure acide pouvant conduire aux acides γ-acétyléniques. Or, après attaque à la soude diluée, il est facile d'extraire avec de bons rendements l'acide propargylacétique à côté de la propargylacétone :

$HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - COOH$ et $HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - CO - CH_3$.

Comme nos expériences ont porté, non sur le propargylacétylacétate d'éthyle pur, mais sur le produit brut de la réaction du bromure de propargyle avec l'éther acétylacétique sodé, nous avons également obtenu l'acide dipropargylacétique :

$$HC \equiv C - CH_2 - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - C \equiv CH$$

provenant de deux condensations successives.

L'usage de la soude, au lieu du carbonate de sodium utilisé par Colonge et Gelin, explique la différence des résultats.

([47]) J. Colonge et R. Gelin, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 208.

(*) Notre but était alors moins la préparation de composés nouveaux que la détection de transpositions propargyliques, la question essentielle étant de savoir si le propargylacétylacétate d'éthyle obtenu contenait ou non un isomère allénique.

Mode opératoire. — Dans un ballon de 1,500 l muni d'un agitateu central, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et d'un réfrigérant, on introduit 500 cm^3 d'alcool absolu, 23 g (1 at.-g.) de sodium, puis 130 g (1 mol.) d'acétylacétate d'éthyle, 120 g (1 mol.) de bromure de propargyle sont alors ajoutés goutte à goutte en maintenant le milieu au voisinage de 50°. La masse réactionnelle est enfin maintenue une heure au bain-marie.

Après refroidissement et élimination du bromure de sodium, la majeure partie de l'alcool est chassé sous 200 mm. Le milieu tendant à devenir pâteux, il est nécessaire d'ajouter un peu d'éther pour précipiter les dernières traces de bromure de sodium. Après une nouvelle filtration, le liquide est introduit dans un ballon à trois cols. L'éther est éliminé sous la pression atmosphérique, puis l'alcool restant sous pression réduite; le ballon est alors muni d'un agitateur central; on ajoute un peu d'eau, puis 60 g (1,5 mol.) de soude diluée, en évitant une montée de la température. L'agitation est poursuivie pendant plusieurs heures jusqu'à homogénéité. On acidifie enfin par l'acide sulfurique dilué.

Propargylacétone :

$$CH_3 - CO - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH.$$

Après distillation azéotropique de la masse réactionnelle, l'azéotrope est extrait à l'éther et la solution éthérée est lavée à la soude diluée pour éliminer l'acide acétique. Les traitements habituels effectués, on obtient 25 g de cétone. Eb : 149° (littérature 149°), dosage d'acétylénique vrai : 98 p. 100.

Cette coupure cétonique est certainement une des propriétés les plus importantes des esters propargylacétylacétiques. En effet, au moment où nous avons commencé ces expériences, seule dans la série des cétones γ-acétyléniques, la propargylacétone était connue; elle avait été préparée, d'ailleurs avec de faibles rendements, par Perkin ([48]) en éliminant une molécule d'hydracide à partir de la cétone γ-bromée :

$$CH_2 = CBr - CH_2 - CH_2 - CO - CH_3.$$

Le procédé que nous décrivons est susceptible d'être généralisé ainsi que l'ont montré Colonge et Gelin.

Acide propargylacétique :

$$HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - COOH.$$

Le résidu de l'entraînement azéotropique de la cétone est extrait à

([48]) W. H. Perkin et J. L. Simonsen, *J. Chem. Soc.*, 1907, 91, 851.

l'éther ; après les traitements habituels, on obtient 25 g d'acide propargylacétique :

$Eb_{11\ mm}$: 98° ; F : 56° (ligroïne) ; bibliographie ([49]) : 57°.
Dosage de la triple liaison vraie : 98 p. 100.
Masse moléculaire par alcalimétrie : 97,2 ; théorie : 98

Acide dipropargylacétique $C_8H_8O_2$:

$$HC \equiv C - CH_2 - \underset{\displaystyle COOH}{\underset{|}{CH}} - CH_2 - C \equiv CH$$

Les queues de distillation de l'acide précédent fournissent 20 g de cet acide :

F : 45° (ligroïne) ; $Eb_{12\ mm}$: 135°.

Dosage des deux triples liaisons vraies : 97 p. 100.
Masse moléculaire par alcalimétrie : 136,5 ; théorie : 136.

Malonate d'éthyle sodé. — Le bromure de progargyle réagit à froid sur le malonate d'éthyle sodé en solution dans l'alcool. Nous n'avons pas cherché à isoler le propargylmalonate d'éthyle, d'ailleurs déjà décrit ([50]) ; mais nous avons saponifié le produit brut de la réaction.

Acide propargylmalonique :

$$HOOC - \underset{\displaystyle CH_2 - C \equiv CH}{\underset{|}{CH}} - COOH$$

il s'obtient facilement par saponification du propargylmalonate d'éthyle par la soude diluée, à froid, contrairement aux conclusions de Colonge et Gelin ([51]) qui ont eu recours à la potasse alcoolique à l'ébullition.

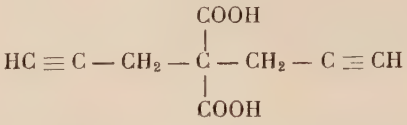
Mode opératoire. — Il est analogue à celui utilisé dans le cas de l'éther acétylacétique : après élimination du bromure de sodium et de l'alcool, le produit de la condensation est agité à la température ambiante avec un léger excès de soude diluée ; la masse réactionnelle devient complètement homogène en quelques heures. Il suffit alors d'acidifier par l'acide sulfurique, d'extraire à l'éther et de recristalliser dans le benzène.

F_{inst} : 135° (Perkin indique 139°).
Masse moléculaire par alcalimétrie : 141,5 (théorie 142).
Dosage de la triple liaison vraie : 99 p. 100.
Rendement par rapport au bromure de propargyle : 50 p. 100.

([49]) W. H. Perkin et J. L. Simonsen, *J. Chem. Soc.*, 1907, **91**, 827.
([50]) W. H. Perkin et J. L. Simonsen, *J. Chem. Soc.*, 1907, **91**, 823.
([51]) J. Colonge et R. Gelin, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 797.

L'acide se décarboxyle facilement : il suffit de le chauffer à 180°, puis de distiller sous pression réduite pour obtenir l'acide propargylacétique (rendement : 55 p. 100).

Acide dipropargylmalonique $C_9H_8O_4$:



La purification de l'acide propargylmalonique par cristallisation fractionnée s'étant avérée laborieuse, nous avons soupçonné la présence d'isomère allénique ; cependant, le dosage alcalimétrique des dernières fractions solides recueillies ne confirmait pas cette hypothèse. Aussi, dans une préparation ultérieure avons-nous procédé, au stade ester, à une séparation par le chlorure cuivreux ammoniacal. Nous avons extrait de la fraction non acétylénique un peu d'acide malonique, ce qui n'a rien de surprenant. Le précipité cuivreux a été attaqué par l'acide chlorhydrique à 20 p. 100 ; la plus grande partie est détruite et conduit à l'acide propargylmalonique attendu tandis que dans cette opération le reste se transforme en un solide blanc, qui, repris par l'ammoniaque, redonne un précipité cuivreux jaune. Ce dernier, chauffé en présence d'une solution aqueuse de cyanure de potassium a libéré un acide identifié à l'acide dipropargylmalonique ; nous avons pu, en effet, le reproduire par deux synthèses maloniques successives :

Mode opératoire. — Après la condensation malonique ci-dessus décrite, une molécule d'éthylate de sodium, puis une molécule de bromure de propargyle, sont introduites dans le propargylmalonate d'éthyle. La masse réactionnelle est alors chauffée quelques heures à reflux. Les traitements habituels conduisent à l'acide dipropargylmalonique :

F_{inst} : 140° (benzène).
Masse moléculaire par alcalimétrie : 178,2 (théorie : 180).
Dosage d'hydrogène acétylénique : 97 p. 100.
Rendement par rapport au bromure de propargyle : 55 p. 100.

Conclusions. — Le bromure de propargyle réagit normalement sur les dérivés sodés ; nous n'avons jamais pu mettre en évidence les isomères alléniques. Il n'y a pas ici de transposition propargylique : ou bien les alléniques concurrents sont trop instables pour être isolables, ce que la suite du travail ne semble pas confirmer, ou bien encore ils se forment en quantité assez faible pour échapper à nos recherches.

Propargylamines.

La littérature ne fait mention, en ce qui concerne les propargylamines, que des sels de l'amine primaire ([52]). Il ne semble pas que ces amines aient été préparées jusqu'ici en quantité suffisante pour la détermination de leurs constantes physico-chimiques, sauf peut-être dans les laboratoires de l'I. G. Farbenindustrie, mais aucune publication n'a été faite à ce sujet.

Nous avons utilisé à cette synthèse la réaction d'Hofmann entre le bromure de propargyle et l'ammoniac ; l'opération peut être effectuée dans l'ammoniac liquide sous la pression atmosphérique ou dans l'ammoniac aqueux vers 30° ([12]).

Qualitativement les résultats sont les mêmes : mélange de mono, di et tripropargylamine, ainsi que vraisemblablement de bromure de tétrapropargylammonium. Le passage du milieu anhydre au milieu aqueux fait surtout évoluer le résultat vers les amines les plus substituées, ce qui s'explique facilement : les propargylamines, moins aquosolubles et plus liposolubles que l'ammoniac, passent pour une partie importante dans la phase organique, et la réaction s'effectue en grande partie en présence d'un excès de bromure de propargyle.

Mode opératoire. — *Réaction avec l'ammoniac liquide.* — Le bromure de propargyle est introduit goutte à goutte dans un grand excès d'ammoniac liquide. Une fois celui-ci éliminé, la masse réactionnelle est additionnée d'eau et de potasse afin de libérer les amines de leurs bromhydrates, puis distillée. On recueille tout ce qui passe jusqu'à 99° : c'est-à-dire un mélange d'eau, d'amines et d'un peu d'ammoniac. On relargue et sèche sur potasse ; la phase organique est fractionnée par distillation. La monopropargylamine et la dipropargylamine sont obtenues en quantités comparables, à côté d'un peu de tripropargylamine.

Le rendement est variable d'une préparation à une autre, en moyenne 50 p. 100.

Réaction avec l'ammoniac aqueux. — Le bromure de propargyle est introduit goutte à goutte et en agitant dans un excès d'ammoniac aqueux. La réaction démarre dès le début de l'introduction et il est nécessaire de refroidir pour maintenir la masse réactionnelle au voisinage de 30°. L'extraction des amines est faite comme il est indiqué plus haut. Nous avons obtenu, avec un rendement de 54 p. 100, un mélange en parties égales de dipropargylamine et de tripropargylamine.

([52]) C. Paal et C. Hermann, *Ber.*, 1889, 22, 3076.

Nous avons rassemblé dans le tableau suivant diverses constantes relatives aux propargylamines et à quelques dérivés.

Propargyl-amines	É	d_4^{16}	n_D^{16}	R_M		$K_{B'}$
				Mesuré	Théorie	
Mono- . .	84°	0,867	1,4495	17,04	17,07	$1,48.10^{-6}$
Di- . . .	51°/10 mm	0,901	1,4785	29,31	29,50	$1,18.10^{-8}$
Tri- . . .	76°/10 mm	0,922	1,4875	40,91	41,70	$1,00.10^{-11}$

Propargyl-amines	M calculé par dosage de la fonction amine		Picrates F	Oxalates F	Dosage de l'acide oxalique dans les oxalates	
	Mesuré	Théorie			Mesuré	Théorie
Mono-	53,9	55	190°	143°	62,57	62,07
Di-	92,3	93	135°	210°	49,31	49,18
Tri-			108°	135°	41,53	40,72

L'oxalate et le picrate de la monopropargylamine sont bien identiques à ceux décrits par Paal et Hermann ([52]). Il faut remarquer que les dosages des oxalates sont légèrement faussés, surtout pour la tripropargylamine, par la nature même de la méthode employée. En effet, le dosage de l'acide oxalique se fait au permanganate ; l'amine, libérée de son oxalate par la potasse, doit être soigneusement entraînée à la vapeur d'eau ; or, la tripropargylamine est peu volatile, et la moindre trace, du fait de la triple liaison, fausse considérablement les résultats.

Le bromure de tétrapropargylammonium est vraisemblablement présent dans les résidus de la préparation des propargylamines, mais son extraction paraît difficile. On l'obtient simplement en laissant en contact un mélange équimoléculaire de tripropargylamine et de bromure de propargyle. Au bout de 24 heures, la masse réactionnelle

est complètement solidifiée. Le sel d'ammonium quaternaire recristallise de l'alcool aqueux en magnifiques aiguilles.

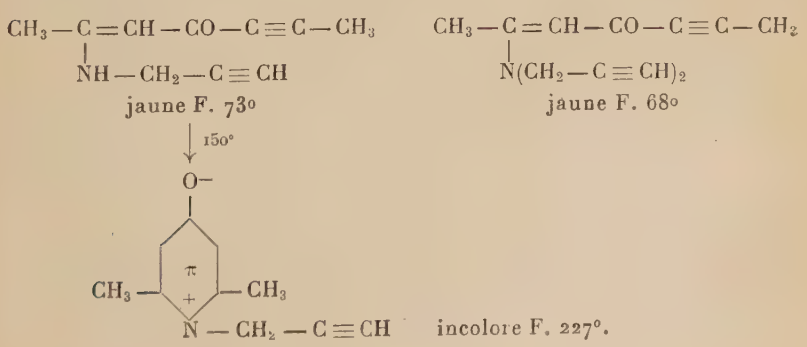
Par suite d'une transposition propargylique éventuelle il fallait envisager la présence possible d'allénylamines dans chacune des propargylamines. A la vérité, cette possibilité semblait assez faible pour les amines primaires et secondaires ; en particulier, l'allénylamine $CH_2=C=CH-NH_2$ est vraisemblablement desmotrope de l'acroléine-imine $CH_2=CH-CH=NH$, hautement polymérisable en une résine rouge dont Pictet a tiré la synthèse de la β-picoline.

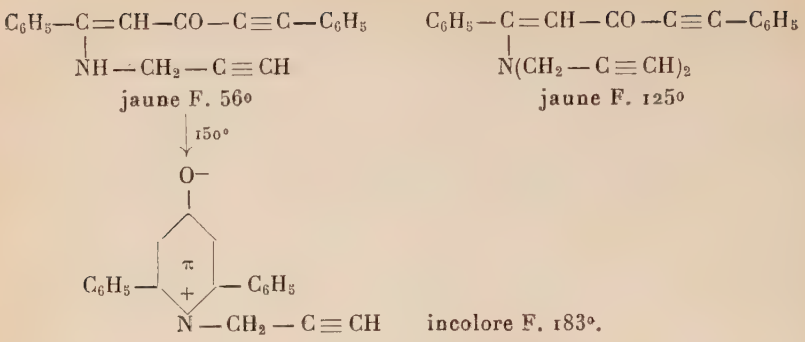
Aussi les allénylamines devaient-elles se manifester sous forme de résines et non souiller les propargylamines. De fait, certaines préparations n'ont laissé aucun résidu résineux, d'autres n'en ont laissé que des traces non transformables en β-picoline.

Par contre, les propargylamines possèdent nettement le caractère acétylénique vrai : elles précipitent en jaune le chlorure cuivreux ammoniacal et ne présentent, comme raies Raman intenses, que des raies acétyléniques.

Dérivés d'addition avec la dipropynylcétone et la bisphénéthynylcétone. — Le fait qu'il n'existe qu'un seul oxalate correspondant à chaque amine semblerait un argument assez fort pour montrer que chacune n'existe que sous une seule forme, acétylénique en l'occurrence. Toutefois, la fréquence de l'isomorphisme chez les sels d'ammonium pourrait faire douter de la valeur de cet argument. C'est pourquoi nous avons tenu, en ce qui concerne les amines primaires et secondaires, à préparer par des réactions quantitatives des dérivés cristallisés dans une série où l'isomorphisme est moins à craindre que dans celle des sels ammoniacaux, ceci afin d'établir l'unicité des amines. Nous avons fait appel aux produits d'addition de cétones α-α'-diacétyléniques suivant la technique de J. Chauvelier ([34]).

Nous avons réussi à préparer la gamme complète des dérivés d'addition à partir de la dipropynylcétone et de la bisphénéthynylcétone :





Les points de fusion et les analyses sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

Dipropynylcétone				Bisphénéthynylcétone			
Amine	F	N th.	N exp.	Amine	F	N th.	N exp.
Di- . .	68°	7,04	6,93	Di- . .	125°	4,34	4,29
Mono- .	73°	8,7	8,58	Mono- .	56°	4,92	4,78
Lutidone .	227°	8,7	8,61	Pyridone .	183°	4,92	4,74

Les rendements étant excellents et les points de fusion nets, les amines sont bien des corps uniques.

Nous avons terminé cette étude en envisageant la possibilité d'une transposition propargylique dans la diazotation de la monopropargylamine. La réaction normale doit conduire à l'alcool propargylique, la réaction anormale à l'énol $CH_2=C=CHOH$, donc à l'acroléine.

Or, nous n'avons obtenu, avec de mauvais rendements d'ailleurs, que l'alcool propargylique ; l'opération étant conduite en milieu légèrement acide, nous ne voyons pas de raisons sérieuses pour expliquer la disparition totale de l'acroléine éventuelle, d'autant plus que ce composé est facile à caractériser même en traces, ne serait-ce que par ses propriétés organoleptiques.

CHAPITRE III

Nouveaux exemples de substitutions nucléophiles relatives au bromure de propargyle et à ses homologues. Le réarrangement propargylallénylique ou « transposition propargylique ».

Réactions d'échange entre le bromure de propargyle et les bromures d'alcoyl-magnésium. Carbures alléniques. — Jusqu'à ces dernières années, la préparation des carbures alléniques était longue et difficile. La méthode classique était la généralisation du procédé de Gustavson et Demjaneff ([53]) : un alcool α-éthylénique $\diagdown\!\!\diagup C = CH - \diagdown\!\!\diagup COH$ est traité par le brome et le tribromure de phosphore. La tribromhydrine obtenue $\diagdown\!\!\diagup CBr - CHBr - \diagdown\!\!\diagup CBr$ perd une molécule d'acide bromhydrique par la potasse et une molécule de brome par le zinc et l'alcool. Bouis ([54]) a ainsi fait la synthèse de plusieurs carbures alléniques, mais les étapes sont nombreuses, les rendements faibles et les carbures obtenus souvent souillés d'éthyléniques.

L'isomérisation, dans des conditions douces, d'un acide β-acétylénique vrai en acétylénique substitué, se fait par l'intermédiaire de l'allénique ; des chercheurs anglais viennent de le démontrer dans un travail récent ([55]). Toutefois, le passage d'un carbure acétylénique vrai à l'acétylénique substitué nécessite des moyens énergiques (potasse alcoolique) et l'intermédiaire allénique ne peut être isolé sauf dans le cas où l'isomérisation ne peut se poursuivre. C'est ainsi que Favorski ([6]) a préparé le diméthyl-1-1 allène $CH_2 = C = C(CH_2)_3$ à partir de l'isopropylacétylène $HC \equiv C - CH(CH_3)_2$.

Citons également un mémoire de Hennion et Sheehan ([56]). Ces auteurs ont réalisé la réduction, par le couple zinc-cuivre, du chlorure α acétylénique $C_3H_7 - CHCl - C \equiv CH$ en carbure allénique $C_3H_7 - CH = C = CH_2$. Nous sommes là en présence d'un cas particulier de transposition propargylique dans une réaction de transfert électronique. On peut le rapprocher de l'hydrolyse du bromure de propargyl-magnésium que nous signalerons plus loin.

([53]) Gustavson et Demjaneff, *J. Prakt. Chim.*, 1888, 202.

([54]) M. Bouis, *Ann. Chim.*, 1928, 9, 403.

([55]) G. Eglinton, E. R. H. Jones, G. H. Mansfield et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1954, 3197.

([56]) G. F. Hennion et J. J. Sheehan, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, 71, 1964.

Enfin, pour terminer ce bref exposé des méthodes de préparation des carbures alléniques, rappelons un travail isolé ([5]) qui constitue, à notre connaissance, le premier exemple de transposition propargylique : il s'agit du carbure :

$$(CH_3)_3C-CH=C=C\begin{matrix}\nearrow H\\ \searrow C(CH_3)_3\end{matrix}$$

préparé par hydrolyse du magnésien du bromure :

$$(CH_3)_3C-C\equiv C-C\begin{matrix}\nearrow H\\ -Br\\ \searrow C(CH_3)_3\end{matrix}$$

Les auteurs n'accompagnent ce résultat d'aucun commentaire.

L'éventualité d'une transposition propargylique permettait d'envisager la synthèse des carbures alléniques par réaction d'échange entre le bromure de propargyle et les organomagnésiens :

$$HC\equiv C-CH_2Br + RMgBr \rightarrow MgBr_2 + \begin{matrix}R-CH=C=CH_2\\ R-CH_2-C\equiv CH\end{matrix}$$

Effectivement, lorsque R est aliphatique, le mélange de carbures contient 85 à 92 p. 100 d'isomère allénique ; lorsque R est aromatique, ce pourcentage tombe à 60 ou 50 p. 100. Il est facile d'éliminer le carbure acétylénique vrai au moyen du nitrate d'argent alcoolique.

Le bromure de propargyle possède deux fonctions sensibles à l'action des dérivés métalliques ; si on effectue la réaction à la température d'ébullition de l'éther, les résultats sont complexes ; par contre, à — 15°, c'est uniquement la fonction éther halohydrique qui entre en jeu.

La bibliographie mentionne un seul essai de ce genre ([57]) :

$$R-C\equiv C-C\begin{matrix}\nearrow R'\\ \searrow R''\\ Cl\end{matrix} + R'''MgX \rightarrow MgXCl + R-C\equiv C-C\begin{matrix}\nearrow R'\\ -R''\\ \searrow R'''\end{matrix}$$

mais la structure du carbure obtenu n'avait pas été déterminée avec précision, et la formule proposée résultait simplement de l'hypothèse d'une réaction normale.

Mode opératoire. — Le bromure de propargyle est introduit goutte à goutte dans l'organomagnésien en maintenant la température du

---

([57]) V. Grignard et T. Y. Lai, *Bull. Soc. Chim.*, 1928, **43**, 43.

milieu au voisinage de — 10° à — 15°. Souvent le bromure de magnésium précipite brusquement et il est nécessaire de refroidir énergiquement pour éviter une élévation de la température. La réaction terminée on hydrolyse ; la couche éthérée est séparée et, après les traitements habituels, le mélange de carbures est distillé.

Séparation du carbure allénique de son isomère acétylénique. — Il existe une différence d'environ 5° entre les points d'ébullition des deux carbures isomères ; leur séparation rigoureuse par distillation présentait un problème, aussi avons-nous préféré faire appel à une méthode chimique : précipitation du carbure acétylénique vrai par le nitrate d'argent alcoolique.

La proportion d'acétylénique vrai est déterminée par un dosage. Le mélange de carbures est alors traité par un léger excès de nitrate d'argent alcoolique. On sait que deux molécules de nitrate d'argent sont nécessaires pour éliminer une molécule d'acétylénique, le dérivé argentique pouvant correspondre à la formule :

$$R - C \equiv C - Ag,\ NO_3Ag.$$

Il convient d'employer de l'alcool absolu et d'agiter vigoureusement pour éviter la formation d'un précipité gommeux. Après filtration, la solution alcoolique est traitée par une grande quantité d'eau ; un peu d'éther est ajouté pour faciliter la décantation. La fraction éthérée, après lavage abondant à l'eau (pour éliminer l'alcool), est séchée et distillée.

Les carbures alléniques ainsi obtenus présentent un test absolument négatif au nitrate d'argent alcoolique ou au chlorure cuivreux ammoniacal. Leurs spectres Raman ne possèdent ni raie acétylénique, ni raie éthylénique ; par contre, en série aliphatique, ils montrent tous une raie faible à 1 962 cm^{-1}. Cette fréquence, théoriquement interdite en Raman, paraît correspondre à la fréquence d'absorption infrarouge voisine de 1 956 cm^{-1} observée chez ces mêmes carbures.

Cette fréquence devient la plus importante, par son intensité, dans le phényllalène ; en effet, celui-ci possède une raie très forte à 1 944 cm^{-1} et une un peu plus faible à 1 975 cm^{-1}. Ces raies correspondent à la bande d'absorption infrarouge de fréquence 1 942 cm^{-1}. Cette étude a fait l'objet d'une note aux *Comptes rendus* ([58]).

Enfin le test au fil de cuivre montre l'absence de brome dans les produits préparés.

Nous avons groupé dans les tableaux ci-après nos résultats expérimentaux.

([58]) L. Piaux et M. Gaudemar, *Comptes rendus*, 1955, 240, 2328.

Magnésiens	Carbures obtenus	E	Rendement (p. 100)	≡p. 100
C_4H_9MgBr	$C_4H_9-CH_2-C\equiv CH$ $C_4H_9-CH=C=CH_2$	99° à 105°	94	15
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!CH\ CH_2MgBr$	$(CH_3)_2CH\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}C\equiv CH$ $(CH_3)_2CH\text{-}CH_2\text{-}CH=C=CH_2$	90° à 95°	83	7
$C_5H_{11}MgBr$	$C_5H_{11}-CH_2-C\equiv CH$ $C_5H_{11}-CH=C=CH_2$	129° à 135°	90	12
C_6H_5MgBr	$C_6H_5-CH_2-C\equiv CH$ $C_6H_5-CH=C=CH_2$	67° à 68° sous 16 mm	69	40 à 50 suivant les préparations

Carbures	Rendement de la séparation	E	N_D	d	R_M mesurée	R_M théorique
n-butylallène	70 p. 100	105°	à 15° 1,437	à 15° 0,733	34,31	33,59
Isobutylallène	65 p. 100	95°	à 17° 1,430	à 17° 0,727	34,11	33,59
n-amylallène	56 p. 100	131°-132°	à 15° 1,444	à 15° 0,768	38,04	37,41
Phénylallène	50 p. 100	68°/16 mm	à 17° 1,583	à 17° 0,937	41,38	39,07

Phénylallène. — Ce carbure a vraisemblablement été obtenu pour la première fois par Bourguel ([59]) comme intermédiaire dans l'isomé-

([59]) M. Bourguel, *Comptes rendus*, 1931, **192**, 686.

risation du phénylpropyne substitué en phénylpropyne vrai et réciproquement. Les constantes indiquées :

$Eb_{17\ mm}$: 72° ; d_{20} : 0,9385 ; n_D^{20} : 1,5820,

sont remarquablement voisines de celles que nous avons mesurées.

Notre carbure présente les propriétés observées par Bourguel : réduction de l'acétate mercurique jusqu'au stade mercure ; formation d'abord d'un précipité gris dont l'hydrolyse donne la dicétone $C_6H_5 - CO - CO - CH_3$ caractérisée par sa monosemicarbazone.

Anal. : Tr. o/o : C, 59,05 ; H, 5,39 ; N, 20,08 ; O, 15,69. — Calc. : C, 58,54 ; H, 5,37 ; N, 20,48 ; O, 15,67.

Les carbures alléniques aliphatiques ne présentent pas cette propriété et Bourguel concluait :

« Je ne crois pas qu'il s'agisse de phénylallène... Je pense qu'il s'agit « d'une forme nouvelle de la fonction acétylénique, la spectrographie « Raman confirme cette façon de voir .»

Nous n'avons malheureusement pas pu retrouver les spectres faits par Bourguel ; comme nous l'avons indiqué plus haut, nos spectres Raman ou infrarouge semblent confirmer la structure allénique.

Hydrolyse du bromure d'α-phényl-propargyl-magnésium :

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{CH}} - C \equiv CH$$

Le phénylallène a été également obtenu par Ginzburg ([60]) en traitant le dichlorure $C_6H_5 - CH = CCl - CH_2Cl$ par le zinc et l'alcool :

$Eb_{15\ mm}$: 69°-70° ; n_D^{21} : 1,5641 ; d_{21} : 0,927.

D'après l'auteur, le carbure est isomérisé facilement en phénylpropyne substitué par les agents alcalins.

Lappin ([10]) prépare le phénylallène par hydrolyse du bromure de γ-phényl-propargyl-magnésium ; grâce à la transposition propargylique, la réaction conduit à deux carbures isomères :

$$C_6H_5 - C \equiv C - CH_2MgBr + H_2O \rightarrow BrMgOH + \begin{matrix} C_6H_5 - CH = C = CH_2 \\ C_6H_5 - C \equiv C - CH_3 \end{matrix}$$

Ces carbures, dont les points d'ébullition diffèrent de quatre degrés seulement, sont séparés par distillation. Constantes indiquées pour le phénylallène :

$Eb_{15\ mm}$: 68°-69° ; n_D^{20} : 1,563.

([60]) Y. I. Ginzburg, *C. A.*, 1939, **33**, 3776.

Les modes de préparation utilisés permettent de penser que les produits décrits étaient souillés de phényl-1 propyne-1.

En effet, ce dernier possède une densité et un indice inférieurs à ceux du phénylallène et les constantes mesurées par les auteurs précédents sont précisément intermédiaires entre les nôtres et celles du carbure acétylénique substitué.

Aussi avons-nous tenu à préparer le phénylallène par une autre méthode susceptible de donner le carbure pur.

Nous nous sommes adressés au bromo-1 phényl-1 propyne-2 :

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - C \equiv CH$$

obtenu par action du tribromure de phosphore sur l'alcool correspondant. Le bromure brut, tel qu'il provient de la préparation, est extrêmement instable. Il est possible de le manipuler tant qu'il est en solution, mais, le solvant éliminé, même à température ambiante, il se polymérise brusquement avec explosion. Aussi avons-nous utilisé directement la solution éthérée à la préparation du magnésien. L'hydrolyse de ce dernier conduit à un mélange de phénylallène et de phénylpropyne vrai :

$$C_6H_5 - \underset{\displaystyle MgBr}{\underset{|}{CH}} - C \equiv CH + H_2O \rightarrow BrMgOH + \begin{matrix} C_6H_5 - CH = C = CH_2 \\ C_6H_5 - CH_2 - C \equiv CH \end{matrix}$$

Le rendement par rapport à l'alcool de départ est de 20 p. 100. Le dosage d'hydrogène mobile montre la présence de 15 p. 100 d'acétylénique. Il est facile de séparer les deux constituants par le nitrate d'argent alcoolique ou le chlorure cuivreux ammoniacal. Le phénylallène ainsi préparé est un peu moins pur ; il a des constantes très voisines de celles du carbure obtenu par double décomposition entre le bromure de propargyle et le bromure de phénylmagnésium. Le spectre Raman est le même et ne présente aucune raie acétylénique vraie ou bisubstituée.

Réactions d'échange entre le bromure de propargyle et les chlorures d'alcoyl-magnésium. — Il est possible, dans la préparation du carbure $R - CH = C = CH_2$, de remplacer le bromure de départ RBr par le chlorure. Les rendements et les taux de transposition sont les mêmes ; mais les carbures obtenus sont souillés par des produits bromés et leur densité est légèrement plus élevée. Nous avons supposé, pour expliquer ce phénomène, l'échange fonctionnel :

$$RMgCl + BrCH_2 - C \equiv CH \rightarrow RBr + ClMgCH_2 - C \equiv CH$$

qui se ferait concurremment avec la double décomposition :

$$RMgCl + BrCH_2 - C \equiv CH \rightarrow \frac{1}{2} MgCl_2 + \frac{1}{2} MgBr_2 + \begin{matrix} R - CH = C = CH_2 \\ R - CH_2 - C \equiv CH \end{matrix}$$

Le bromure RBr possède un point d'ébullition très voisin de celui du carbure $R - CH = C = CH_2$ dont il est difficilement séparable.

Pour que cet échange fonctionnel devienne important et absolument indiscutable, il suffit de remplacer l'éther par le tétrahydrofuranne. Dans ce dernier solvant le produit de la réaction entre le bromure de propargyle et le chlorure de butylmagnésium bout entre 100° et 105° (butylallène, Eb : 105° ; heptyne vrai, Eb : 100° ; bromure de butyle, Eb : 100°), mais sa densité est voisine de 1, ce qui montre la présence d'environ 50 p. 100 de bromure de butyle.

Réaction d'échange entre le bromo-2 pentyne-3 et le bromure d'éthylmagnésium. — Il se forme deux carbures isomères :

$$C_2H_5MgBr + CH_3 - C \equiv C - \underset{\displaystyle Br}{\underset{|}{CH}} - CH_3 \rightarrow MgBr_2 + \begin{matrix} CH_3 - C \equiv C - \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{CH}} - CH_3 \\ CH_3 - \underset{\displaystyle C_2H_5}{\underset{|}{C}} = C = CH - CH_3 \end{matrix}$$

Le bromure est introduit goutte à goutte, à la température d'ébullition de l'éther, dans un excès de magnésien. Après les traitements habituels, le mélange des carbures bout entre 95° et 100° (rendement par rapport à l'halogénure de départ : 61 p. 100).

Il ne nous est évidemment pas possible, dans ce cas, de séparer les deux isomères au moyen du nitrate d'argent. Nous les avons toutefois mis en évidence : d'une part, le spectre Raman confirme la présence du carbure acétylénique bisubstitué, d'autre part, après oxydation permanganique, nous avons caractérisé la butanone par sa semicarbazone, et seul l'isomère allénique peut conduire à cette cétone.

Conclusion. — La réaction d'échange entre les bromures α-acétyléniques et les organomagnésiens s'accompagne toujours d'une transposition propargylique dans les exemples étudiés. Lorsque le bromure de départ est acétylénique vrai, il est facile de séparer l'isomère allénique par voie chimique. Aussi, les réactions étudiées dans ce chapitre permettent-elles une synthèse commode de carbures alléniques purs.

CHAPITRE IV

Réactions de transfert électronique concernant les bromures α-acétyléniques : combinaisons organométalliques et leurs substitutions électrophiles.

Organomagnésiens.

L'extrême facilité de la réaction du bromure de propargyle sur les magnésiens semblait rendre impossible l'obtention du bromure de propargyl-magnésium, et plus probable une réaction de duplication conduisant à l'un des carbures :

(I) $HC \equiv C - CH_2 - CH_2 - C \equiv CH$
(II) $HC \equiv C - CH_2 - CH = C = CH_2$
(III) $H_2C = C = CH - CH = C = CH_2$

En fait, il n'en est rien, tout au moins dans l'éther. L'action du bromure de propargyle sur le magnésium ne se déclenche qu'en présence d'une trace de chlorure mercurique. Il y a alors consommation d'environ un atome-gramme de magnésium par molécule de bromure, et le réactif obtenu présente les trois propriétés fondamentales des organomagnésiens : hydrolyse, carbonatation, condensation avec les aldéhydes et les cétones.

La duplication est minime et le carbure qui en résulte (Eb : 87°) présente tous les caractères du bipropargyle (I) ; il s'en fait trop peu pour que la présence des carbures hypothétiques (II) et (III) soit décelable.

Il en est tout autrement dans le tétrahydrofuranne ; il y a alors consommation d'environ un atome-gramme de magnésium pour deux molécules de bromure et précipitation de bromure de magnésium.

Le bipropargyle vraisemblablement accompagné des carbures (II) et (III) se forme avec de bons rendements. Ce travail en cours fera l'objet d'une étude ultérieure.

Préparation du bromure de propargyl-magnésium. — Elle s'effectue dans un ballon équipé d'un agitateur central, d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant, d'un thermomètre et d'un dispositif permettant un balayage permanent d'azote.

Le magnésium, recouvert d'une petite quantité d'éther anhydre, est additionné d'une trace de chlorure mercurique et de quelques

grammes de bromure de propargyle. Après un court temps de chauffage la réaction se déclenche vivement. Le bromure, dissous dans quatre fois son poids d'éther anhydre, est alors ajouté goutte à goutte. Le ballon est refroidi par de l'eau glacée de façon à maintenir la température du milieu réactionnel au voisinage de 20°. Lorsque le magnésium a disparu, le réactif présente soit une seule phase, soit deux phases suivant les préparations et s'utilise comme un magnésien ordinaire.

Influence de la chaleur sur le bromure de propargyl-magnésium. — Le réactif étant préparé dans les conditions indiquées ci-dessus, sa condensation avec divers aldéhydes ou cétones conduit aux alcools acétyléniques attendus du type :

$$R - CHOH - CH_2 - C \equiv CH \qquad \text{et} \qquad \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix} \!\!>\!\! COH - CH_2 - C \equiv CH.$$

Le dosage de l'hydrogène acétylénique est alors parfaitement correct.

Le magnésien est donc bien sous la forme :

$$HC \equiv C - CH_2MgBr,$$

ou peut être sous la forme allénique :

$$H_2C = C = CHMgBr,$$

car jusqu'à maintenant rien n'empêche de supposer une transposition propargylique au moment de l'attaque du magnésium par le bromure, puis une transposition rétropropargylique au cours de la condensation ; nous verrons plus loin que, si cette hypothèse est fausse dans le cas du bromure de propargyl-magnésium, elle est au contraire exacte pour le bromure de propargyl-aluminium.

Mais une chose est certaine : les alcools obtenus étant purs, le réactif préparé à froid ne contient pas de magnésien du propyne : $CH_3 - C \equiv C - MgBr$ qui conduirait aux alcools du type :

$$R - CHOH - C \equiv C - CH_3 \qquad \text{et} \qquad \begin{matrix} R \\ R \end{matrix} \!\!>\!\! COH - C \equiv C - CH_3.$$

Si le bromure de propargyl-magnésium est stable au-dessous de 20°, par contre, à la température d'ébullition de l'éther, il subit des modifications profondes : transformation, d'une part, en magnésien du propyne $CH_3 - C \equiv C - MgBr$, d'autre part, en un dimagnésien :

$$BrMgC \equiv C - CH_2MgBr$$

avec dégagement de propyne vraisemblablement accompagné d'allène.

Nous avons mis ces phénomènes en évidence de la façon suivante : le magnésium est attaqué à froid par le bromure de propargyle ; le réactif contient alors exclusivement le magnésien :

$$HC \equiv C - CH_2MgBr.$$

Ce dernier est chauffé à reflux pendant un temps plus ou moins long avant sa condensation avec l'acétone. Après les traitements habituels nous isolons un mélange des alcools acétyléniques vrai et substitué :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!COH - CH_2 - C \equiv CH, \qquad \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!COH - C \equiv C - CH_3,$$

ainsi que le glycol :

$$\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!COH - CH_2 - C \equiv C - COH\!<\!\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}.$$

Les alcools ont des constantes très voisines, mais le spectre Raman du mélange a mis en évidence la présence de l'alcool acétylénique bisubstitué ; son pourcentage est obtenu par différence après le dosage de l'acétylénique vrai.

Quant au glycol nous décrirons plus loin sa préparation et l'établissement de sa structure.

Le tableau suivant résume nos différents essais. Dans chacun de ceux-ci les quantités de réactif et de solvant en présence ont été rigoureusement identiques (600 g d'éther par molécule de bromure de propargyle).

Temps de chauffage	Pourcentage d'alcool acétylénique bisubstitué dans le mélange
0 heure	2 p. 100
5 heures	76 p. 100
15 heures	94 p. 100

Le bromure de propargyl-magnésium tend donc rapidement à disparaître sous l'influence du chauffage.

Nous avons ensuite cherché à voir si la formation du magnésien du propyne était une réaction monomoléculaire ou polymoléculaire. A cet effet, nous avons chauffé le bromure de propargyl-magnésium

pendant cinq heures, la concentration ayant été réduite à moitié (1 200 g d'éther par molécule). Après la condensation de l'acétone et traitements habituels, le pourcentage d'alcool acétylénique substitué dans le mélange n'est plus que 54 p. 100 au lieu de 76 p. 100. La réaction n'est donc certainement pas monomoléculaire puisque sa vitesse diminue lorsque la dilution augmente. C'est tout ce que nous pouvons dire car l'étude cinétique précise est très difficile, sinon impossible dans notre cas.

L'évolution du réactif s'explique facilement par les schémas suivants :

$$2BrMgCH_2 - C \equiv CH \rightarrow BrMgCH_2 - C \equiv CMgBr + CH_3 - C \equiv CH$$
$$2BrMgCH_2 - C \equiv CH \rightarrow 2CH_3 - C \equiv CMgBr.$$

En carbonatant le magnésien du bromure de propargyle, Wotiz ([13]) obtint l'acide propynyl-formique $CH_3 - C \equiv C - COOH$, à côté des acides propargyl-formique et allène-carboxylique normalement attendus. L'auteur explique la formation du propyne par la réaction :

$$HC \equiv C - CH_2MgBr + HC \equiv C - CH_2Br \rightarrow BrMgC \equiv C - CH_2Br + CH_3 - C \equiv CH.$$

Cette explication est peu plausible pour plusieurs raisons : le bromure de propargyle ne réagit pas sur son propre magnésien, ou tout au moins extrêmement lentement ; la fonction éther halohydrique du bromure de propargyle attaque les magnésiens infiniment plus vite que l'hydrogène acétylénique, ce qui rend peu vraisemblable l'existence du composé : $BrMgC \equiv C - CH_2Br$; nous avons enfin vu plus haut que le propyne se forme par simple chauffage du bromure de propargyl-magnésium et en l'absence de l'halogénure de départ.

En conclusion, le bromure de propargyl-magnésium doit être préparé dans des conditions assez rigoureuses : une fois la réaction amorcée, la température du milieu ne doit jamais dépasser 20° ; de plus, il est préférable d'utiliser immédiatement le réactif pour éviter une transformation, sans doute très lente, à température ambiante, mais tout de même non négligeable.

Hydrolyse du bromure de propargyl-magnésium. — Celle-ci donne avec un excellent rendement global un mélange de propyne et d'allène :

$$CH_3 - C \equiv CH, \qquad CH_2 = C = CH_2,$$

avec une légère prédominance du dernier.

Les gaz sont envoyés dans des barboteurs à chlorure cuivreux ammoniacal qui arrêtent le propyne, puis dans une solution de brome dans le tétrachlorure de carbone. L'allène est alors caractérisé sous forme de son tétrabromure F : 10°-11° ([61]). La réaction étudiée permet

([61]) R. Lespieau, *Ann. Chim.*, 1897, **11**, 252.

une préparation pratique et rapide de l'allène. C'est un exemple de transposition propargylique parfaitement en accord avec les travaux de Lappin ([10]) sur l'hydrolyse du bromure de phénylpropargyl-magnésium :

$$C_6H_5 - C \equiv C - CH_2MgBr.$$

Préparation des alcools β-acétyléniques vrais. — Les alcools β-acétyléniques vrais

$$\begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!COH - CH_2 - C \equiv CH$$

R = H, alcoyle ou aryle

R' = H, alcoyle ou aryle

étaient peu connus jusqu'à ces dernières années ; seuls quelques termes avaient été préparés par soustraction d'une molécule d'acide bromhydrique à des alcools β-éthyléniques β-bromés, eux-mêmes d'accès long et laborieux ([62]).

Il était séduisant de tenter la simplification du problème en utilisant au départ un réactif déjà porteur du groupe propargyle.

C'est ainsi que Henbest, Jones et Walls ([63]) ont préparé de nombreux alcools β-acétyléniques vrais en utilisant une réaction de Saytzeff entre le bromure de propargyle et divers aldéhydes ou cétones. Toutefois, cette méthode est parfois en défaut, par exemple dans le cas de l'acroléine.

Nous disposions, avec le bromure de propargyl-magnésium, d'un agent de synthèse extrêmement puissant puisqu'il devait permettre, en principe, toutes les réactions d'un magnésien ordinaire. C'est ainsi qu'il se condense normalement avec les aldéhydes ou les cétones pour conduire aux alcools correspondants :

$$HC \equiv C - CH_2MgBr + \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!CO \rightarrow \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!C(OMgBr) - CH_2 - C \equiv CH$$

$$\xrightarrow{H_2O} \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}\!\!>\!COH - CH_2 - C \equiv CH.$$

Les rendements sont toujours très bons; nous n'avons jamais observé de transposition propargylique. Il est évidemment possible d'envisager la perte des isomères alléniques ; mais c'est peu probable. Bates et ses collaborateurs ([64]) ont, en effet, préparé plusieurs alcools alléniques ; ils sont stables, et rien ne permet d'envisager leur destruction éventuelle.

([62]) R. Lespieau et Pariselle, *Comptes rendus*, 1908, 146, 1035.

([63]) H. B. Henbest, E. R. H. Jones et I. M. S. Walls, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2696.

([64]) E. B. Bates, E. R. H. Jones et M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.*, 1954, 1854.

Mode opératoire. — Le bromure de propargyl-magnésium est refroidi à 0°; la cétone (ou l'aldéhyde), dissoute dans son volume d'éther anhydre, est alors introduite goutte à goutte en évitant une élévation de température du milieu. La réaction est terminée par un bref temps de chauffage et la combinaison magnésienne est versée sur de la glace pilée et additionnée de chlorure d'ammonium ou d'acide chlorhydrique dilué; l'alcool est distillé. On peut entraîner les premiers termes à la vapeur d'eau, mais cette opération ne présente pas d'avantage notable.

Nos résultats ont été groupés dans le tableau ci contre.

Ces alcools sont des liquides d'odeur agréable; ils sont stables et restent inaltérés plusieurs années après leur préparation. Leurs spectres d'absorption infrarouge présentent une bande caractéristique de fréquence 2 117 cm^{-1}. Dans les spectres Raman cette fréquence se retrouve à 2 121 cm^{-1}.

Carbonatation du bromure de propargyl-magnésium. — La carbonatation, à la température ordinaire, conduit à des résultats complexes, et l'analyse des produits engendrés est difficile. Effectuée à — 80° par la neige carbonique cette carbonatation donne naissance à un mélange d'acide propargyl-formique et allène-carboxylique :

$$HC\equiv C-CH_2-COOH, \qquad H_2C=C=CH-COOH.$$

Dans une note aux *Comptes rendus* (9) nous avons indiqué la séparation du premier (du reste une erreur typographique nous faisait attribuer à cet acide un point de fusion de 73° alors que le point de fusion réel est de 83°). Nous supposions l'existence de l'acide allénique mais nous n'avions pu l'isoler. Par la suite, nous avons obtenu par cristallisation fractionnée à basse température, un acide liquide à température ordinaire ($F \neq 0°$); sa masse moléculaire mesurée par alcalimétrie était correcte et il ne contenait plus que 12 p. 100 d'acide acétylénique. Mais les travaux de Wotiz (11) effectués à la même époque sur les homologues supérieurs ne laissaient aucun doute sur la présence effective de l'isomère allénique dans le mélange.

Il revient à cet auteur le mérite d'avoir le premier et d'une façon certaine, mis en évidence (13), au moyen de la spectrographie infrarouge, l'acide allène-carboxylique dans les produits de la carbonatation du bromure de propargyl-magnésium. Mais il s'est heurté aux mêmes difficultés que nous et il n'a pu isoler cet acide.

Acide propargyl-formique $HC\equiv C-CH_2-COOH$. — *Préparation.* — Deux molécules de bromure de propargyl-magnésium sont introduites rapidement dans un grand excès de neige carbonique recouverte d'éther anhydre. Le sel magnésien mixte précipite sous forme d'une poudre blanche cristalline. Il convient, dès son retour à

Alcools	Rendements	E	n_D	d	$\equiv$ p. 100	R_M^{mes}	R_M^{cal}
$CH_3 - CHOH - CH_2 - C\equiv CH$	41 p. 100	126°	1,440 à 17°	0,894 à 17°	98	24,77	24,81
$\begin{matrix}CH_3\\CH_3\end{matrix}\!\!>\!COH - CH_2 - C\equiv CH$	61 p. 100	124°	1,438 à 13°	0,882 à 13°	99	29,16	29,43
$CH_2=CH - CHOH - CH_2 - C\equiv CH$	50 p. 100	49°/12 mm	1,465 à 17°	0,921 à 17°	95	29,11	29,08
$C_6H_5 - CHOH - CH_2 - C\equiv CH$	63 p. 100	83°/0,2 mm	1,548 à 15°	1,048 à 15°	98	44,21	44,32
$C_6H_5 - \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{\displaystyle |}{C}}OH - CH_2 - C\equiv CH$	65 p. 100	72°/0,1 mm	1,540 à 19°	1,025 à 19°	99	49,00	48,76

la température ambiante, de reprendre la masse réactionnelle par une quantité suffisante d'eau glacée. Tout délai compromet, en effet, le rendement en acide. Après agitation vigoureuse on filtre sur buchner. L'éther contenant des impuretés organiques est separé. La phase aqueuse acidifiée par l'acide sulfurique dilué et glacé est extraite plusieurs fois à l'éther. La solution éthérée est séchée sur sulfate de sodium ; le solvant est éliminé et le résidu est distillé très rapidement sous 2 mm.

On obtient 70 g d'un mélange des acides propargyl- et allényl-formiques (rendement par rapport au bromure de propargyle, 45 p. 100) ; masse moléculaire par alcalimétrie 83,6 (théorie 84). Le dosage d'hydrogène acétylénique montre la présence d'environ 40 p. 100 d'acide allénique dans le mélange. Plusieurs cristallisations dans la ligroïne permettent d'isoler 25 g d'acide propargyl-formique : $HC \equiv C - CH_2 - COOH$ — F : 83° ; littérature ([65]) : 83°. Masse moléculaire par alcalimétrie : 84 (théorie : 84). Dosage d'hydrogène acétylénique : 99 p. 100.

Esters méthyliques des acides propargyl-formique et allényl-formique. — Nous avons pensé à séparer les deux acides de la façon suivante : passage aux esters méthyliques par le diazométhane, distillation fractionnée et saponification de chaque fraction. Mais si l'obtention de chaque ester est à la rigueur possible, leur saponification ne conduit qu'à l'acide allényl-formique. Ceci n'a rien de surprenant. En effet, Eglinton et ses collaborateurs ([66]) viennent récemment de mettre en évidence l'isomérisation de l'acide propargyl-formique, ou de son ester méthylique, en leurs isomères alléniques. Cette isomérisation est facile et rapide sous l'action des agents alcalins dilués ; dans des conditions plus brutales elle peut même se poursuivre jusqu'au stade acétylénique bisubstitué.

Préparation des esters. — *Mode opératoire.* — La solution éthérée des acides bruts provenant de la carbonatation de deux molécules de bromure de propargyl-magnésium est titrée par alcalimétrie ; elle contient environ 1,1 mol d'acides. Elle est introduite dans un ballon muni d'un agitateur central, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre et elle est refroidie à — 15°. Le diazométhane préparé en solution éthérée en suivant la méthode décrite dans *Synthèses Organiques* ([67]) est ajouté progressivement de façon à éviter une élévation de température. On abandonne alors le ballon pendant 24 heures sous une hotte pour laisser l'excès de diazométhane s'éliminer.

([65]) I. Heibron, E. R. H. Jones et F. Sondheimer, *J. Chem Soc.*, 1949, 604.
([66]) G. Eglinton E. R. H. Jones, G. H. Mansfield et M. C. Whiting. *J. Chem. Soc.*, 1954, 3197
([67]) *Synthèses Organiques*, Vol. II. Edition d'ensemble des volumes annuels X à XIX. Masson et Cie, éditeurs, p. 276, note 3.

La solution éthérée est lavée à l'eau et elle est séchée sur sulfate de sodium. Le solvant éliminé, le résidu est distillé sous 1/10 de millimètre et recueilli dans un piège à air liquide. Ce mode d'extraction est nécessaire pour éviter une décomposition parfois brutale. Le mélange des esters est alors suffisamment pur pour pouvoir être fractionné.

$Eb_{60\ mm}$: 62°-65°.
Rendement par rapport au bromure de propargyle : 48 p. 100.
Rendement par rapport à l'acide existant effectivement en solution éthérée : 87 p. 100.

Le mélange des esters a été rectifié au moyen d'une colonne puissante.

Nous n'avons malheureusement pas pu séparer rigoureusement les deux isomères ; mais nous avons obtenu des fractions fortement enrichies en esters allénique ou acétylénique.

Fraction allénique : 42 g ; $Eb_{70\ mm}$: 68° ; n_D^{19} : 1,452.
Fraction acétylénique : 45 g ; $E_{70\ mm}$: 71°-72° ; n_D^{19} : 1,436.
Bandes d'absorption infrarouge caractéristiques :
alléniques : 1 942 cm^{-1} et 1 968 cm^{-1} ;
acétylénique : 2 130 cm^{-1}.

Saponification des esters. — Comme nous l'avons indiqué plus haut chaque fraction n'a conduit qu'à l'acide allénique :

$$CH_2 = C = CH - COOH.$$

Mode opératoire. — Il suffit d'agiter 20 g (0,2 mol.) du mélange des esters avec 0,25 mol. de soude diluée jusqu'à l'obtention d'une phase homogène. Une solution sulfurique étendue en libère alors l'acide allène-carboxylique. Ce dernier est extrait à l'éther, puis cristallisé dans la ligroïne. F : 65°-66° (littérature : 65°-66°). Rendement : 45 p. 100. Masse moléculaire par alcalimétrie : 83,8 (théorie : 84). Le spectre d'absorption infrarouge présente deux bandes caractéristiques à 1934 et 1970 cm^{-1}.

Magnésien de bromo-3 butyne-1 $HC \equiv C - CHBr - CH_3$. — Cet halogénure attaque le magnésium dans les mêmes conditions que le bromure de propargyle ; il y a consommation d'environ un atome-gramme de métal par molécule de bromure et le réactif obtenu présente les propriétés des organomagnésiens.

Carbonatation. — Nous n'avons pas pu isoler l'acide allénique, mais les résidus obtenus en quantité importante s'expliquent sans doute par la polymérisation de cet isomère.

Nous avons par contre obtenu facilement l'acide acétylénique ($C_5H_6O_2$) :

$$HC\equiv C-CH(CH_3)-COOH$$

$Eb_{0,1\ mm}$: 50°-51° ; n_D^4 : 1,444 ; d_{16} : 1,033 ; R_M^{mes} : 25,23 ; R_M^{cal} : 24,82.
Masse moléculaire par alcalimétrie : 97,76 (théorique : 98).
Dosage d'hydrogène acétylénique : 99 p. 100.
Rendement : 32 p. 100.

Réaction avec l'acétone. — La condensation est effectuée à — 15°. L'alcoolate magnésien précipite ; il est essoré, lavé à l'éther anhydre, et détruit par l'acide chlorhydrique dilué et glacé. L'alcool ($C_7H_{12}O$) :

$$(CH_3)_2C(OH)-CH(CH_3)-C\equiv CH$$

est obtenu avec un rendement de 57 p. 100.

$Eb_{12\ mm}$: 41° ; n_D^{14} : 1,445 ; d_{14} : 0,880 ; R_M^{mes} : 33,88 ; R_M^{cal} : 34,04.
Dosage d'acétylénique vrai : 97 p. 100.

Dimagnésien $BrMgC\equiv C-CH_2MgBr$. — L'idée de la préparation éventuelle de ce dimagnésien nous fut inspirée par l'étude de l'évolution du bromure de propargyl-magnésium. Celle-ci s'interprétait bien par l'action de l'hydrogène mobile du réactif sur la fonction dérivé-métallique d'une autre molécule. On pouvait penser qu'en lui opposant le bromure d'éthyl-magnésium il se comporterait de même. De fait, la réaction :

$$HC\equiv C-CH_2MgBr + C_2H_5MgBr \rightarrow BrMgC\,C\equiv -CH_2MgBr + C_2H_6,$$

se fait avec d'excellents rendements et le dimagnésien obtenu présente les réactions classiques des dérivés de Grignard.

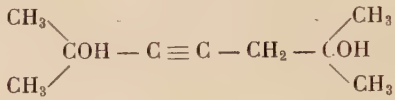
L'hydrolyse fournit du propyne (vraisemblablement accompagné d'allène). Si la carbonatation ne nous a conduit qu'à des acides difficilement isolables, par contre, la réaction avec les aldéhydes ou les cétones nous a fourni plusieurs diols α-β′ acétyléniques et c'est, à notre connaissance, leur première synthèse.

Préparation du dimagnésien. — *Mode opératoire.* — Le bromure d'éthyl-magnésium est introduit assez rapidement dans le bromure propargyl-magnésium. Le milieu est maintenu à une température inférieure à 20°. La plus grande partie de l'éthane se dégage et le dimagnésien se sépare sous forme d'une couche huileuse. La préparation est abandonnée quelques heures à température ambiante ;

ensuite une brève ébullition suffit à éliminer les dernières traces d'éthane.

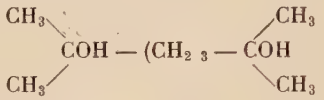
Condensation. — Le réactif est refroidi à — 10°. La cétone (ou l'aldéhyde) est alors introduite goutte à goutte. Après quelques heures d'agitation vigoureuse (la masse tend à devenir très pâteuse), on chauffe une heure à la température d'ébullition de l'éther. L'alcoolate est enfin détruit par la glace et l'acide chlorhydrique dilué, puis le glycol est extrait à l'éther.

Diméthyl-2-6 heptyne-3 diol-2-6 $C_9H_{16}O_2$:



L'éther éliminé, le glycol brut cristallise (rendement : 65 p. 100). Après une distillation ($Eb_{0,2\ mm}$: 85°) et une recristallisation dans l'acétate d'éthyle le glycol fond à 58°, point qui ne peut être élevé.

La structure a été démontrée par l'hydrogénation en diméthyl-2-6 heptanediol-2-6 :



composé connu ([68]).

Diphényl-1-5 pentyne-2 diol-1-5 $C_{17}H_{16}O_2$. — Après élimination du solvant le produit brut se prend en masse (rendement : 50 p. 100) et, recristallisé plusieurs fois dans l'acétate d'éthyle, se sépare en deux fractions ; l'une fondant nettement à 143° ; l'autre à 106°, mais à 112° après plusieurs recristallisations dans l'alcool absolu.

Le spectre infrarouge du glycol F : 143° présente deux bandes caractéristiques de la fonction acétylénique bisubstituée (2 229 et 2 275 cm^{-1}). Ce fait suffirait à imposer la formule proposée plus haut ; elle est confirmée par l'hydrogénation en diphényl-1-5 pentanediol-1-5 connu (F : 92°) ([69]).

Quant à la fraction fondant à 112° nous l'avions tout d'abord considérée comme le diastéréoisomère du glycol F : 143° ([15]). Mais la spectrographie infrarouge a montré ultérieurement qu'il ne s'agissait pas d'un corps pur. Elle révèle, en effet, la présence de bandes acétyléniques très proches des précédentes à côté d'une bande allénique à 1 949 cm^{-1}.

Il s'ensuit que, malgré la fixité approchée de son point de fusion,

---

([68]) H. Rupe et P. Schlochoff, *Ber.*, 1905, **38**, 1500.
([69]) J. Japp et A. C. Michie, *J. Chem. Soc.*, 1901, 1019.

la fraction F : 112° est un mélange d'au moins deux glycols et peut-être de plus de deux.

La bande 1 949 cm^{-1} peut s'expliquer par la présence d'un glycol allénique pour lequel il est permis d'hésiter entre deux formules planes correspondant d'ailleurs chacune à plusieurs diastéréoisomères possibles :

$$C_6H_5 - CHOH - CH = C = CH - CHOH - C_6H_5. \qquad (I)$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 - CHOH \\ C_6H_5 - CHOH \end{matrix} \!\!\diagdown\!\!\diagup C = C = CH_2. \qquad (II)$$

La formule I supposerait une isomérisation postérieure à la condensation (Cf. p. 49), la formule II une transposition propargylique partielle au moment de cette condensation. Faute de pouvoir isoler les constituants, la question ne pourra se résoudre que le jour où nous connaîtrons les fréquences infrarouges caractéristiques des alléniques diversement substitués.

Toutefois, la faible intensité relative de la bande allénique montre que l'un des glycols ci-dessus ne saurait constituer la partie essentielle des cristaux F : 112°. Il est à présumer que celle-ci s'identifie avec l'un des glycols acétyléniques diastéréoisomères ou avec leur mélange. Or, l'hydrogénation des cristaux en litige conduit avec un excellent rendement à un glycol saturé fondant à 101° et dont le point de fusion subit une dépression par addition de l'isomère fondant à 92°.

En outre, lors de la condensation, les carbones asymétriques à édifier sont suffisamment éloignés, à la fois dans la chaîne et dans l'espace, pour réduire à très peu de chose l'orientation de l'un par l'autre. Dans ces conditions l'obtention, en quantités comparables, des deux diastéréoisomères était probable.

Enfin, les fréquences infrarouges acétyléniques ne coïncident pas exactement pour les glycols fondant à 143° et 112°.

Il semble résulter de tout ceci que l'hypothèse la plus probable est que les cristaux F : 112° sont constitués par une majorité de diastéréoisomères du glycol F : 143°, peut-être d'une trace de celui-ci et certainement d'un glycol allénique de structure non précisée. Le solvant capable de bien résoudre ce mélange n'a pas encore été trouvé.

Heptine-3 diol-2-6 $C_7H_{12}O_2$:

$$CH_3 - CHOH - C \equiv C - CH_2 - CHOH - CH_3.$$

Il est distillé après élimination du solvant. $Eb_{0,4\ mm}$: 98° ; n_D^{20} : 1,482 ; rendement : 16 p. 100. C'est un liquide extrêmement

visqueux, nous n'avons pu en séparer les deux diastéréoisomères. Il est hydrogéné en heptanediol-2-6 :

$$CH_3 - CHOH - (CH_2)_3 - CHOH - CH_3$$

connu ([70]).

Conclusions. — Le dimagnésien s'avère être un réactif très intéressant. Nous n'avons certainement pas épuisé ses diverses possibilités en synthèse car nous n'avons préparé que quelques glycols. Mais il semble particulièrement indiqué pour l'obtention de divers composés acétyléniques présentant en α et β' deux fonctions identiques. Dans les cas où ces corps peuvent être hydrogénés sans dommage pour la fonction introduite, il supplée le dimagnésien défaillant, $BrMgCH_2 - CH_2 - CH_2MgBr$, et il conduit aux fonctions doubles en position δ dans des conditions bien plus avantageuses que les méthodes classiques, d'ailleurs difficilement généralisables.

Organoaluminiques.

Nous avons vu que le bromure de propargyle, si actif vis-à-vis des magnésiens étrangers, est à peu près inerte vis-à-vis de son propre magnésien. Malheureusement cette inertie ne semble pas se maintenir pour certains homologues secondaires :

$$R - C \equiv C - CHBr - R'.$$

Si le bromo-3 butyne-1, $HC \equiv C - CHBr - CH_3$ donne un réactif de Grignard avec un bon rendement, il n'en est plus de même, par exemple, pour le bromo-2 octyne-3 $C_4H_9 - C \equiv C - CHBr - CH_3$ ou pour le bromo-3 phényl-1 butyne-1 $C_6H_5 - C \equiv C - CHBr - CH_3$ qui, sous l'action du magnésium, subissent une duplication prépondérante. Il existe toutefois une méthode ([71]) permettant de convertir en organomagnésien les molécules à halogène très mobile, mais nous ne l'avons connue que postérieurement aux expériences ci-dessous.

Nous avons alors pensé à remplacer le magnésium par d'autres métaux ; mais dans cette recherche nos essais ont été conduits tout d'abord avec le bromure de propargyle lui-même, d'accès plus facile. Après plusieurs échecs nous nous sommes adressés à l'aluminium.

De nombreux chercheurs ont préparé des organoaluminiques, soit en attaquant le métal par un halogénure, sans solvant ([72])([73])([74]), soit par réaction de l'aluminium avec un organomercurique ([75])([76]). En

([70]) W. H. Perkin et R. G. Fargher, *J. Chem. Soc.*, 1914, 1360.
([71]) D. D. Rowlands, K. W. Greenler et C. E. Boord, *Communication au Congrès de Philadelphie*, avril 1950.
([72]) J. F. Spencer et M. L. Wallace, *J. Chem. Soc.*, 1908, 1827.
([73]) V. Grignard et R. L. Jenkins, *Bull. Soc. Chim.*, 1924, 35, 845.
([74]) A. V. Grosse et J. M. Mawity, *J. org. Chem.*, 1940, 5, 106.
([75]) S. Hilpert et G. Grüttner, *Ber.*, 1912, 45, 2829.
([76]) H. Gilman et K. E. Marple, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1936, 55, 133.

général, les réactifs obtenus ne présentent pas les propriétés des organomagnésiens ; l'acétone, par exemple, est condensée en oxyde de mésityle. Toutefois, Gilman ([76]) prépare quelques alcools à partir du tri *p*-tolylaluminium ou du tri-phénylaluminium, avec de mauvais rendements d'ailleurs.

Apperson ([77]) et Adkins ([78]) font réagir divers alcoylaluminium sur les chlorures d'acides et réussissent la synthèse de nombreuses cétones avec d'excellents rendements.

Par contre, on ne trouve dans la littérature que deux exemples de l'attaque de l'aluminium par un halogénure au sein de l'éther anhydre.

a) L'iodure d'allyle conduit, dans ces conditions, au biallyle ([79]). L'auteur met en évidence l'existence d'un complexe soluble dans l'eau de formule $Al(OH)_3AlI_3(C_2H_5)_2O$.

b) Faillebin ([80]) et Thomas ([81]) font réagir l'iodure de méthylène CH_2I_2 sur l'aluminium en présence d'éther anhydre et obtiennent le composé $CH_2 = AlI$ dont ils n'ont pas poussé l'étude plus avant.

Il s'ensuit que des organo-aluminiques présentant, aussi bien dans leur préparation que dans leur utilisation, des caractères analogues à ceux des réactifs de Grignard n'avaient pas encore été signalés.

Or, nous avons eu la surprise de constater que l'aluminium (tournures du commerce) est attaqué facilement au sein de l'éther anhydre par le bromure de propargyle, selon le schéma :

$$\text{éther} + HC \equiv C - CH_2Br + \frac{2}{3}\,Al \rightarrow HC \equiv C - CH_2Al_{\frac{2}{3}}Br, \text{ éther.}$$

En réalité le réactif est vraisemblablement constitué par un mélange en équilibre des quatre corps : $(HC \equiv C - CH_2)_3Al$, $(HC \equiv C - CH_2)_2AlBr$; $HC \equiv C - CH_2AlBr_2$; $AlBr_3$, tous solvatés.

Pour la simplicité du langage et de l'écriture et par analogie avec les organomagnésiens nous proposons de donner le nom de bromure de propargyl-aluminium au réactif organométallique contenant les quatre composés ci-dessus et de le représenter par la formule simplifiée :

$$HC \equiv C - CH_2Al_{\frac{2}{3}}Br.$$

Le bromure de propargyl-aluminium est utilisé comme le réactif de Grignard, c'est-à-dire sous forme de solvat éthéré. Il réagit molécule

---

([77]) L. D. Apperson, *C. A.*, 1942, 4476.
([78]) H. Adkins et C. Scanley, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, 73, 2854.
([79]) N. Domanizki, *Central Blatt.*, 1915, 982.
([80]) Faillebin, *Comptes rendus*, 1922, **174**, 112.
([81]) Thomas, *Comptes rendus*, 1922, **174**, 464.

à molécule avec les aldéhydes et les cétones pour engendrer les alcools acétyléniques :

$$HC \equiv C - CH_2 - CHOH - R, \qquad HC \equiv C - CH_2 - COH \begin{matrix} R \\ R' \end{matrix}.$$

Il se condense normalement au formiate d'éthyle et au chloroformiate d'éthyle pour conduire au dipropargyl- et au tripropargyl-carbinol :

$$(HC \equiv C - CH_2)_2CHOH, \qquad (HC \equiv C - CH_2)_3COH.$$

Le méthyl-dipropargyl-carbinol :

$$(HC \equiv C - CH_2)_2COH - CH_3$$

se forme sous l'action de l'acétate d'éthyle, du chlorure d'acétyle, de l'acétate de sodium et même de l'acide acétique employé en défaut.

Si les acétyléniques vrais et le gaz carbonique ne semblent pas agir sur le bromure de propargyl-aluminium, même dans des solvants à points d'ébullition plus élevés que celui de l'éther, par contre, la carbonatation sous pression conduit à l'alcool tertiaire.

Nous avons cherché à généraliser.

Le bromure d'allyle attaque l'aluminium dans les mêmes conditions que le bromure de propargyle, la duplication est minime, même à chaud et en solution concentrée, alors qu'elle est prépondérante dans l'emploi du magnésium. Le bromure d'allyl-aluminium possède les mêmes aptitudes réactionnelles que le bromure de propargyl-aluminium, mais nous n'en développerons pas ici l'étude car elle sort du cadre de notre travail.

Préparation du bromure de propargyl-aluminium. — *Mode opératoire.* — On utilise un ballon équipé d'un agitateur central à joint de mercure, d'un réfrigérant, d'une ampoule à brome, d'un thermomètre et d'une entrée d'azote sec ; ce dernier ne sera utilisé que pendant la condensation ultérieure, car, la préparation se faisant à chaud, la vapeur d'éther suffit à isoler le réactif de l'oxygène et de l'humidité de l'air.

L'aluminium (1/3 d'at.-g, 9 g) est recouvert d'une petite quantité d'éther anhydre ; 2 g de chlorure mercurique sont ajoutés et une réaction très vive se déclenche après un léger chauffage, tandis que le milieu se trouble. L'ébullition cesse au bout de quelques minutes ; quelques centimètres cubes de bromure de propargyle pur sont alors introduits et la réaction s'amorce immédiatement tandis que la phase éthérée redevient limpide. On ajoute alors goutte à goutte 60 g (1/2 mol.) de bromure de propargyle, dissous dans deux volumes d'éther anhydre, de façon à maintenir une douce ébullition. Lorsque cette opération est terminée, le ballon est chauffé pendant quelques

heures jusqu'à disparition presque totale de l'aluminium. Le bromure de propargyl-aluminium est entièrement soluble; seules quelques impuretés du métal restent en suspension. Elles peuvent être facilement éliminées par filtration, mais ce n'est pas nécessaire. Le réactif se présente alors sous la forme d'une solution parfaitement limpide, colorée en jaune orangé.

Alcools β-acétyléniques. — Le bromure de propargyl-aluminium est refroidi à — 15°; la cétone (ou l'aldéhyde) en quantité théorique est dissoute dans son volume d'éther anhydre et introduite goutte à goutte en évitant une élévation trop importante de la température du milieu.

Dans tous les cas étudiés l'alcoolate aluminique formé s'est montré soluble; il est donc commode de verser sa solution éthérée dans l'eau glacée. L'aluminium passe sous la forme d'un complexe soluble dans l'eau. L'alcool est extrait à l'éther et distillé après les traitements habituels.

Le tableau ci-dessous résume ces résultats :

Alcools	Rendements	≡ p. 100
$HC \equiv C - CH_2 - C(CH_3)_2OH$	70 p. 100	99
$HC \equiv C - CH_2 - CHOH - CH_3$	40 p. 100	98
$HC \equiv C - CH_2 - CHOH - CH = CH_2$	53 p. 100	97
$HC \equiv C - CH_2 - CHOH - C_6H_5$	72 p. 100	99

Les constantes et les spectres Raman sont identiques à ceux des alcools obtenus par la méthode magnésienne.

Théoriquement plus pratique, la substitution de l'aluminium au magnésien dans la préparation des alcools mono β-acétyléniques n'améliore cependant guère le rendement. Par contre, le bromure de propargyl-aluminium est précieux pour atteindre les alcools poly β-acétyléniques très difficilement accessibles à partir du réactif de Grignard.

Dipropargylcarbinol C_7H_8O :

$$(HC \equiv C - CH_2)_2CHOH.$$

18 g (0,25 mol.) de formiate d'éthyle sont introduits dans 0,5 mol. de bromure de propargyl-aluminium, en maintenant au-dessous de 20° la température qui tend à s'élever. Après un quart d'heure d'ébullition, refroidissement, destruction et traitements habituels, l'alcool est distillé :

$Eb_{30\ mm}$: 81°-82° ; n_D^{18} : 1,475 ; d_{18} : 0,969 ; R_M^{mes} : 31,39 ; R_M^{cal} : 32,05.
Dosage d'acétylénique vrai : 93 p. 100.
Anal. : Tr. p. 100 : C, 76,62 ; H, 7,28. — Calc. : C, 77,77 ; H, 7,41.
Rendement : 66 p. 100.

Tripropargylcarbinol $C_{10}H_{10}O$:

$$(HC \equiv C - CH)_3COH.$$

18 g (1/6 de mol.) de chloroformiate d'éthyle sont ajoutés goutte à goutte à 0,5 mol. de réactif aluminique. Après les mêmes traitements que ci-dessus l'alcool cherché est isolé :

$Eb_{20\ mm}$: 107° ; n_D^{19} : 1,500 ; d_{19} : 0,983 ; R_M^{mes} : 43,72 ; R_M^{cal} : 43,90.
Dosage d'acétylénique vrai : 92 p. 100.
Anal. : Tr. p. 100 : C, 81,99 ; H, 6,66. — Calc. : C, 82,19 ; H, 6,84.
Rendement : 58 p. 100.

Méthyldipropargylcarbinol $C_8H_{10}O$:

$$(HC \equiv C - CH_2)_2 - COH - CH_3.$$

Il est facilement obtenu par réaction du bromure de propargyl-aluminium avec l'acétate d'éthyle ou le chlorure d'acétyle. Le mode opératoire est le même que celui des deux opérations précédentes :

$Eb_{16\ mm}$: 68° ; n_D^{17} : 1,471 ; d_{17} : 0,944 ; R_M^{mes} : 36,12 ; R_M^{cal} : 36,67.
Dosage d'acétylénique vrai : 95 p. 100.
Anal. : Tr. p. 100 : C, 78,34 ; H, 8,20. — Calc. : C, 78,68 ; H, 8,19.
Rendements : 75 p. 100 et 71 p. 100.

Cet alcool se forme également à partir de l'acide acétique ou de l'acétate de sodium, mais les rendements sont moins bons.

Nous avions espéré pouvoir limiter ces réactions aux stades intermédiaires en introduisant l'aluminique dans un excès de réactif. Ces essais conduits à diverses températures variant de — 40° à 0° ont montré qu'il n'y avait d'autre alternative que l'absence de réaction ou la production d'alcool tertiaire.

Nous n'avons pas réussi à condenser les nitriles en imines ou en cétones ; il y a polymérisation du nitrile, tout au moins dans les conditions de nos essais.

Nous nous sommes ensuite attachés à étendre la méthode à un bromure se doublant facilement par le magnésium.

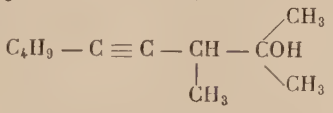
Aluminique du bromo-2 heptyne-3 :

$$C_4H_9 - C \equiv C - CHBr - CH_3.$$

Cet halogénure attaque l'aluminium dans les mêmes conditions que le bromure de propargyle, mais la réaction est moins vive.

La disparition du métal est presque complète après 48 heures de chauffage. Nous n'avons pas pu mettre en évidence la duplication éventuelle.

Diméthyl-2-3 nonyne-4 ol-2 $C_{11}H_{20}O$:



L'acétone est condensée avec le réactif précédent en maintenant la température intérieure au-dessous de 0°. L'alcoolate est détruit par l'eau glacée et l'alcool est séparé comme dans les opérations précédentes :

$Eb_{17\,mm}$: 96°-98° ; n_D^{14} : 1,454 ; d_{14} : 0,868 ; R_M^{mes} : 52,44 ; R_M^{cal} : 52,52.
Anal. : Tr. p. 100 : C, 78,35 ; H, 11,97. — Calc. : C, 78,57 ; H, 11,90.
Rendement : 54 p. 100.

Conclusions. — La substitution de l'aluminium au magnésium ne semble pas changer, dans les condensations carbonyliques, la nature des alcools obtenus qui sont purement acétyléniques, sans traces d'alléniques décelables par voie chimique.

D'autre part, autant que l'on puisse considérer ces quelques résultats comme généralisables, les organo-aluminiques se montrent les intermédiaires de choix pour l'obtention des alcools β-acétyléniques à partir des bromures α-acétyléniques.

Les chlorures α-acétyléniques ou α-éthyléniques sont sans action sur l'aluminium ou sur ses alliages contenant un faible pourcentage de magnésium.

Enfin, l'hydrolyse des alcoolates aluminiques mixtes propargyliques (ou allyliques) conduit à deux phases homogènes ; il existerait donc un complexe de l'aluminium, parfaitement soluble dans l'eau, et auquel il est vraisemblable d'attribuer, d'après les travaux de Domanizki ([79]), la formule $Al(OH)_3AlBr_3(C_2H_5)_2O$.

Organozinciques.

L'aptitude des bromures α-acétyléniques à donner des organo-aluminiques mixtes solvatés, phénomène exceptionnel, nous a incités à rechercher si d'autres métaux ne pourraient se comporter vis-à-vis de ces halogénures comme le magnésium ou l'aluminium.

Henbest et ses collaborateurs ([63]) ont obtenu plusieurs alcools β-acétyléniques par une réaction de Saytzeff entre le bromure de propargyle et divers aldéhydes ou cétones. Le solvant utilisé était soit l'éther, soit le tétrahydrofuranne.

Un organozincique intermédiaire paraissait probable. En effet, si dans l'éther le bromure de propargyle est sans action sur le zinc, par contre, dans le tétrahydrofuranne la réaction est très vive et suit le schéma :

$$\text{solvant} + HC \equiv C - CH_2Br + Zn \rightarrow HC \equiv C - CH_2ZnBr, \text{ solvant.}$$

Il y a consommation d'un atome-gramme de zinc par molécule d'halogénure et le réactif qui en résulte présente les trois propriétés fondamentales des magnésiens : hydrolyse, carbonatation et réaction avec les aldéhydes et les cétones. Le métal utilisé est du zinc électrolytique, en copeaux de 0,2 mm d'épaisseur, superficiellement attaqué par la soude diluée, puis séché sous vide après un lavage à l'alcool.

Préparation du bromure de propargyl-zinc. — *Mode opératoire.* — L'appareillage est celui décrit dans la préparation des dérivés des autres métaux. Le zinc (33 g = 0,5 at.-g.) est recouvert de tétrahydrofuranne anhydre. La réaction est amorcée à l'ébullition du solvant par quelques grammes de bromure de propargyle.

Il convient, pour la poursuivre, d'opérer en atmosphère d'azote, d'introduire lentement la solution de 60 g (0,5 mol.) de bromure de propargyle (dissous dans deux volumes de solvant) et de maintenir la température interne au-dessous de 20°.

Remarque. — En marge de cette réaction, nous avons effectué quelques recherches demeurées superficielles, mais dont il faut tirer cette conclusion que le bromure de propargyl-zinc doit être préparé à température aussi basse que possible.

Tout d'abord, nous avons pu obtenir, dans le tétrahydrofuranne, l'iodure d'éthyl-zinc, par simple attaque du métal commercial par l'iodure d'éthyle, et montrer que l'organo-métallique ainsi formé est décomposé par les acétyléniques vrais avec dégagement d'éthane.

D'autre part, l'addition au bromure de propargyl-zinc (préparé à basse température) d'iodure d'éthyl-zinc provoque un dégagement d'éthane et la précipitation d'une poudre jaune, qui, isolée, est hydrolysée avec dégagement de propyne (peut être souillé d'allène).

Ce précipité est probablement le dérivé bimétallique :

$$BrZnCH_2 - C \equiv CZnI, \text{ solvant.}$$

Il devient alors clair que, dans le tétrahydrofuranne, les réactions de dismutation :

$$2BrZnCH_2 - C \equiv CH \rightarrow BrZnCH_2 - C \equiv CZnBr + CH_3 - C - CH$$
$$2BrZnCH_2 - C \equiv CH \rightarrow 2CH_3 - C \equiv CZnBr,$$

parallèles à celles observées dans l'éther pour le magnésien correspondant, apparaîtraient probablement si on laissait la température s'élever jusqu'au point d'ébullition du solvant.

L'importance de la question n'est pas telle que nous ayons jugé nécessaire de vérifier cette hypothèse. En effet, le faible rendement de la condensation de nos organozinciques avec les cétones n'en fait pas des réactifs pratiques et ne facilite pas l'étude des dismutations envisagées.

Propriétés du bromure de propargyl-zinc. — Il se présente sous forme d'une solution brunâtre.

Le gaz carbonique est sans action à la pression atmosphérique. Toutefois, la carbonatation effectuée sous 40 kg permet de préparer de petites quantités d'acide propargyl-formique.

L'acétaldéhyde et l'acétone réagissent normalement, mais les rendements en alcools sont un peu moins bons que dans l'emploi du magnésium ou de l'aluminium. Nous n'avons pas observé de transposition propargylique.

Or, Celmer et Solomons ([82]) qui ont utilisé la réaction de Saytzeff à la condensation du bromure de propargyle avec l'aldéhyde butyrique, signalent avoir obtenu l'alcool allénique :

$$C_3H_7 - CHOH - CH = C = CH_2,$$

à côté de son isomère acétylénique :

$$C_3H_7 - CHOH - CH_2 - C \equiv CH,$$

normalement attendu, résultat confirmé par les spectres d'absorption infrarouge.

Cette transposition n'était pas sans nous étonner : ayant, au cours de notre travail, préparé de nombreux alcools acétyléniques à partir des trois dérivés métalliques du bromure de propargyle, nous n'avons jamais observé de transposition propargylique.

Il y avait donc là un point à éclaircir.

Nous avons répété la préparation du propyl-propargyl-carbinol en suivant exactement les conditions expérimentales indiquées par Celmer et Solomons : introduction du mélange bromure de propargyle, aldéhyde butyrique et tétrahydrofuranne sur le zinc en maintenant une douce ébullition. Le spectre d'absorption infrarouge de l'alcool présente effectivement une bande à 2 117 cm^{-1} (caractéristique de la fonction acétylénique vrai) et une bande à 1 955 cm^{-1} (caractéristique de l'enchaînement allénique). Une étude superficielle permet-

([82]) W. D. Celmer et I. A. Solomons, *J. Am. Chem. Soc.*, 1953, 75, 3430.

trait évidemment de conclure à une transposition propargylique lors de la condensation.

Or, si l'on condense l'aldéhyde butyrique avec le bromure de propargyl-zinc en maintenant la température au voisinage de 0°, la bande de 1 955 cm^{-1} n'apparaît pas dans le spectre de l'alcool ainsi obtenu.

Nous avons alors pensé à une isomérisation possible de l'alcoolate acétylénique en alcoolate allénique sous l'influence des sels de zinc et de la chaleur :

$$HC\equiv C-CH_2-\underset{\displaystyle OZnBr}{\underset{|}{CH}}-C_3H_7 \rightarrow H_2C=C=CH-\underset{\displaystyle OZnBr}{\underset{|}{CH}}-C_3H_7.$$

Une troisième expérience a effectivement confirmé cette hypothèse : l'aldéhyde butyrique est condensé avec le bromure de propargyl-zinc en suivant le mode opératoire permettant la préparation de l'alcool acétylénique exempt de son isomère allénique. Nous sommes alors certain de la structure purement acétylénique de l'alcoolate ; avant sa destruction, ce dernier est chauffé quatre heures à la température d'ébullition du tétrahydrofuranne. La bande de 1 955 cm^{-1} réapparaît dans le spectre de l'alcool. Il est donc certain que la structure allénique est due à un réarrangement prototropique ultérieur à la formation de l'alcoolate, et non à une transposition propargylique au cours de cette formation.

Nous avons essayé, mais sans succès, de préparer le dérivé zincique du bromo-2 octyne-3.

Signalons enfin que le bromure d'allyle attaque le zinc dans les mêmes conditions que le bromure de propargyle pour engendrer le bromure d'allyl-zinc. Ce réactif possède des propriétés analogues au bromure de propargyl-zinc ; sa carbonatation sous pression conduit à l'acide allylformique avec d'excellents rendements.

Structure des combinaisons organométalliques du bromure de propargyle.

La condensation des bromures de propargyl-magnésium, propargyl-aluminium et propargyl-zinc aux aldéhydes et aux cétones conduit aux alcools acétyléniques ; mais rien ne permet de conclure à une structure acétylénique des dérivés métalliques intermédiaires. En effet, l'attaque par le bromure de propargyle d'un métal M (bivalent, par exemple) peut se faire avec transposition :

$$HC\equiv C-CH_2Br + M \rightarrow BrMCH=C=CH_2.$$

Une transposition « rétropropargylique » rendrait ensuite à l'alcoolate la structure acétylénique initiale :

$$BrMCH=C=CH_2 + R-CHO \rightarrow HC\equiv C-CH_2-\underset{\underset{R}{|}}{CH}-OMBr.$$

L'étude chimique et la spectrographie infrarouge nous ont permis de résoudre ce problème.

Combinaison organo-magnésienne. — L'absence de bande allénique dans le spectre infrarouge du bromure de propargyl-magnésium et la possibilité de préparer avec un bon rendement le dimagnésien $BrMgC\equiv C-CH_2MgBr$, ne laissaient aucun doute sur la structure uniquement acétylénique.

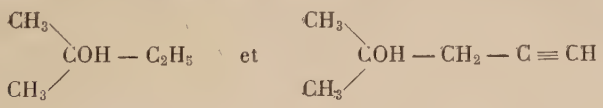
Nous avons donc :

$$HC\equiv C-CH_2Br + Mg \rightarrow HC\equiv C-CH_2MgBr \xrightarrow{R-CHO} HC\equiv C-CH_2-\underset{\underset{OMgBr}{|}}{CH}-R.$$

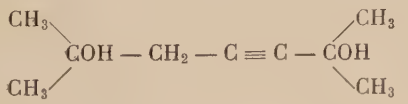
Combinaison organo-aluminique. — Le bromure d'éthyl-magnésium est sans action sur le bromure de propargyl-aluminium, alors que l'on pourrait s'attendre à un dégagement d'éthane suivant le schéma :

$$HC\equiv C-CH_2Al\underset{3}{_2}Br + C_2H_5MgBr \rightarrow C_2H_6 + BrMgC\equiv C-CH_2Al\underset{3}{_2}Br.$$

La condensation ultérieure de l'acétone conduit aux deux alcools :



et non pas au glycol :



Par contre, le bromure d'éthyl-magnésium réagit sur l'alcoolate aluminique (obtenu à partir du bromure de propargyl-aluminium et de l'acétone) avec un dégagement d'éthane. La structure acétylénique vrai, absente dans le bromure de propargyl-aluminium réapparaîtrait donc dans l'alcoolate.

Une brillante confirmation est apportée par les spectres d'absorption infrarouge. Le spectre du bromure de propargyl-aluminium

présente une bande intense à 1 916 cm^{-1} qui, après condensation de l'acétone, disparaît complètement et fait place à une nouvelle bande à 2 118 cm^{-1}, caractéristique de la fonction acétylénique vrai.

Ces faits peuvent s'expliquer par une transposition propargylique au moment de l'attaque de l'aluminium, puis par une transposition « rétropropargylique » pendant la condensation de l'acétone :

$$BrCH_2 - C \equiv CH + \frac{2}{3}\,Al \rightarrow CH_2 = C = CHAl_{\frac{2}{3}}Br.$$

$$CH_2 = C = CHAl_{\frac{2}{3}}Br + CH_3 - CO - CH_3 \rightarrow \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C - CH_2 - C \equiv CH.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OAl_{\frac{2}{3}}Br$$

Le terme « bromure de propargyl-aluminium » convient donc pour représenter ses réactions, mais sa structure serait mieux respectée en l'appelant « bromure d'allényl-aluminium ».

Combinaison organo-zincique. — Le bromure de propargyl-zinc ne libère, sous l'action du bromure d'éthyl-magnésium ou de l'iodure d'éthyl-zinc, que 40 p. 100 de l'éthane théorique.

Le spectre infrarouge est caractérisé, à côté d'une bande acétylénique, par une bande allénique intense à 1 949 cm^{-1} laquelle disparaît presque totalement après la condensation de l'acétone ; l'alcoolate présente une bande acétylénique vrai à 2 120 cm^{-1}. Il semblerait donc que le bromure de propargyl-zinc soit un mélange de la forme allénique et de la forme acétylénique. La suite des transformations suivrait donc le schéma :

$$BrCH_2 - C \equiv CH + Zn \begin{matrix} \nearrow\, a\,BrZnCH_2 - C \equiv CH \\ \searrow\, (1-a)\,CH_2 = C = CHZnBr \end{matrix}$$

$$\xrightarrow{CH_3-CO-CH_3} \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>\!C - CH_2 - C \equiv CH.$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad OZnBr$$

Nous avons là un second exemple de transposition « rétropropargylique ».

L'étude de la structure acétylénique ou allénique des dérivés métalliques du bromure de propargyle n'est ici qu'à peine ébauchée ; de nombreux points restent certes à éclaircir, mais il nous a paru intéressant de publier ces premiers résultats et les conclusions qui en découlent.

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Les résultats nouveaux apportés par ce travail peuvent être groupés et résumés ainsi :

1° Etude des réactions d'échange entre bromure de propargyle et divers réactifs : dérivés métalliques et corps à hydrogène mobile.

Les réactions se font en général sans transposition et constituent une méthode de propargylation très féconde, qui a permis en particulier la première synthèse générale des amines α-acétyléniques et des acides et cétones γ-acétyléniques.

2° Etude de la réaction anormale entre magnésiens et bromures α-acétyléniques.

Dans ce cas, la transposition a toujours été observée dans des proportions notables, souvent elle peut même être prépondérante. C'est à la fois la meilleure méthode de préparation des carbures alléniques et le premier exemple général de transposition propargylique.

3° Mise en évidence de la formation de magnésiens propargyliques. La condensation de ceux-ci avec les aldéhydes et les cétones se fait normalement, tandis que l'hydrolyse et la carbonatation sont accompagnées de transposition propargylique partielle.

4° Préparation du dimagnésien $BrMgCH_2 - C \equiv CMgBr$. Celui-ci ouvre l'accès aux fonctions doubles en position δ, la plus difficile à atteindre par les méthodes classiques.

5° Découverte de dérivés métalliques solvatés (aluminiques et zinciques mixtes) se préparant et réagissant dans les mêmes conditions que les organo-magnésiens.

Il a été montré que les trois organo-métalliques dérivant du bromure de propargyle (magnésien, aluminique et zincique) ont des constitutions différentes ; le premier est acétylénique, le second allénique, le troisième est un mélange ; cependant les réactions communes conduisent au même résultat ce qui met en évidence l'existence d'une transposition rétropropargylique.

Il faut conclure de tout ceci que la transposition propargylique est une possibilité dont il est très difficile de prévoir *a priori* l'éventualité.

(Laboratoire de Chimie organique n° 1,
Professeur Prévost, *Sorbonne, Paris).*

NOUVELLE MÉTHODE DE PRÉPARATION D'HEXAPENTAÈNES (*)

Par Paul CADIOT

SOMMAIRE

Introduction.

Chapitre premier. — *Alcools α-acétyléniques.*

I. — Préparation.

II. — Propriétés.

Partie expérimentale.

Chapitre II. — *Alcools et glycols αα'-diacétyléniques conjugués.*

I. — Alcools α-diacétyléniques conjugués vrais diarylés.

II. — Glycols αα'-diacétyléniques conjugués tétraarylés symétriques et dissymétriques.

1) Préparations.
2) Propriétés.

Partie expérimentale.

Chapitre III. — *Hexapentaènes.*

I. — Généralités.

II. — Nouvelle méthode de préparation.

1) Principe.
2) Etude de la réaction.
3) Application à la préparation d'hexapentaènes dissymétriques.
4) Mécanisme de réaction.

III. — Propriétés.

1) Propriétés générales des hexapentaènes.
2) Spectres d'absorption des hexapentaènes.
3) Propriétés des acétates des alcools mono et diacétyléniques.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques, soutenue le 18 juin 1955.

Ann. de Chim., 13e série, t. 1 (Mars-Avril 1956).

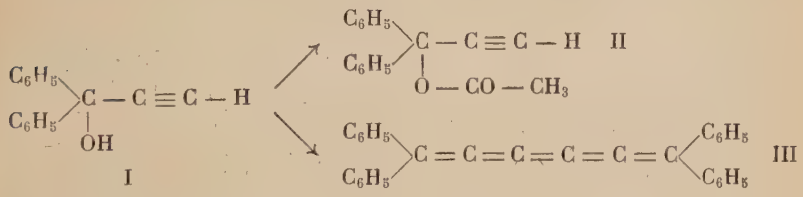
Partie expérimentale.

1) Hexapentaènes symétriques.
2) Hexapentaènes dissymétriques.
3) Oxydation permanganique du tétraphényl hexapentaène.
4) Acétates des alcools monoacétyléniques
5) Acétates des alcools diacétyléniques.

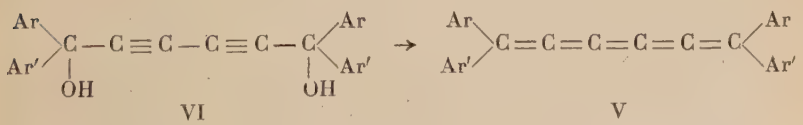
Conclusion.

INTRODUCTION

En essayant d'acétyler le diphényl-1-1 propyne-2 ol-1 (I) par l'anhydride acétique en présence de potasse, nous avons eu la surprise d'obtenir simultanément l'acétate (II) attendu et un hydrocarbure rouge que nous avons identifié comme étant le tétraphényl-1-1-6-6 hexapentaène (III) :



Peu d'exemples d'hexapentaènes (V) sont connus, ils ont tous été obtenus par réduction des hexadiyne-2-4 diol-1-6 substitués (VI) correspondants par une méthode générale due à R. Kuhn et ses collaborateurs :

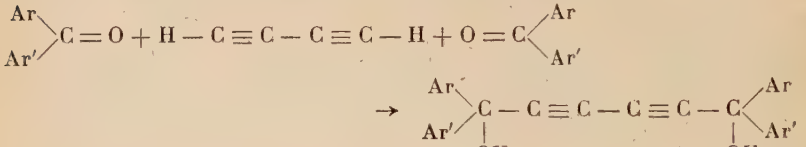


Ils appartiennent à une famille de substances nommées « cumulènes », en raison de l'existence d'une chaîne carbonée centrale ne renfermant que des doubles liaisons cumulées. Nous utiliserons toutefois par la suite indifféremment les termes hexapentaène et cumulène pour désigner les composés (V).

La nouvelle méthode d'obtention du tétraphényl-hexapentaène (III) à partir du diphényl-propynol (I), réalisée par une curieuse réaction de

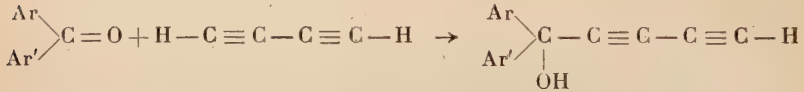
doublement et de déshydratation méritait d'être généralisée ; c'est cette généralisation qui fait l'objet du présent travail.

Nous avons appliqué notre nouveau mode de formation de « cumulènes » à un mélange de deux alcools α-acétyléniques différents : dan ces conditions, comme il était logique de le prévoir, nous avons obtenu non pas deux hexapentaènes, mais trois, à savoir : deux symétriques et un dissymétrique. Dans ce travail nous n'avons pas manqué, dans un but d'identification, de comparer dans plusieurs cas les hexapentaènes obtenus par notre méthode avec ceux fournis par celle de Kuhn. Cette identification nous a conduit à faire la synthèse de glycols diacétyléniques (tétra-aryl-1-1-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6) symétriques (VI), par condensation du diacétylène avec des cétones aromatiques :



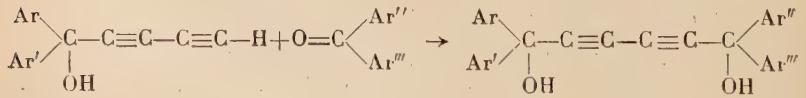
VI

et celle de glycols diacétyléniques dissymétriques (VII) que nous avons dû préparer en deux temps : dans un premier temps, l'alcool α-diacétylénique (VIII) est obtenu par réaction du diacétylène sur une cétone aromatique :



VIII

dans un second temps, cet alcool est condensé sur une deuxième cétone aromatique :



VII

* * *

Pour la clarté de l'exposé, ce travail est divisé en trois parties :

Chapitre premier. — Alcools monoacétyléniques.

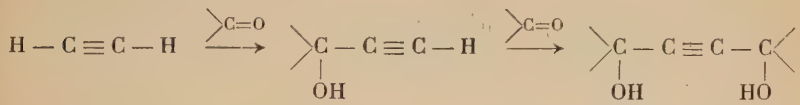
Chapitre II. — Alcools et glycols diacétyléniques.

Chapitre III. — Hexapentaènes.

CHAPITRE PREMIER

Alcools α-acétyléniques.

I. — **Préparation.** — Les alcools α-acétyléniques vrais (IX) sont généralement préparés par condensation de l'acétylène sur des composés carbonylés en présence d'un agent de condensation convenable (réaction d'éthynylation). L'alcool formé, possédant encore un atome d'hydrogène acétylénique, peut réagir à nouveau sur le dérivé carbonylé, ce qui conduit à l'obtention du glycol (X) :

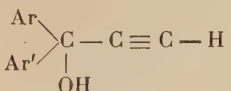


IX X

Dans ce chapitre, seule la préparation des alcools sera envisagée, le glycol éventuel étant considéré comme un sous-produit dont la formation sera évitée.

Différents agents sont capables d'effectuer cette condensation : les organo-magnésiens acétyléniques, les tertiobutylates de potassium ou de sodium, les amidures de métaux alcalins ou alcalino-terreux (dans l'éther anhydre ou l'ammoniac liquide), la potasse anhydre (1).

Ayant en vue l'obtention d'alcools α-acétyléniques vrais diaromatiques (XI) :



XI

dont peu d'exemples sont connus, nous avons constaté que la méthode d'éthynylation utilisant la potasse anhydre en présence de tétrahydrofuranne est simple et rapide.

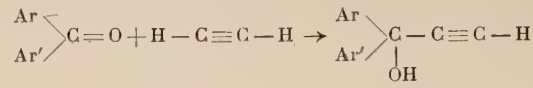
Cette méthode nous a permis de préparer un certain nombre d'alcools acétyléniques par éthynylation de cétones variées, dont le choix a toutefois été dirigé en vue de l'étude de la préparation de « cumulènes » (chap. III).

L'ensemble des résultats obtenus est donné dans le tableau I, où les radicaux marqués Ar peuvent parfois désigner des substituants de nature non aromatique.

---

(1) A. W. Johnson, The Acetylenic Alcohols, p. 14, Arnold éd., 1946.

TABLEAU I



Alcools obtenus Ar	Alcools obtenus Ar'	Fus. : °C	Eb. : °C/mm	Rdt p. 100 F.	Rdt p. 100 T. A.	Coloration d'halochromie avec SO_4H_2
C_6H_5 —	C_6H_5 —	47	180/18	87	90	vert bleuâtre
C_6H_4 —	C_6H_4	107-108		82	80	bleu moyen
p.Br.C_6H_4 —	C_6H_5 —	81-82		91	82	vert bleuâtre
p.Br.C_6H_4 —	*p*.Br.C_6H_4 —	100-101		80	75	vert-bleu
p.$CH_3O.C_6H_4$ —	*p*.$CH_3O.C_6H_4$ —	92-93		85	81	rose violacé
p.$NO_2.C_6H_4$ —	C_6H_5 —	88		77		vert foncé
p.$NO_2.C_6H_4$ —	*p*.$CH_3O.C_6H_4$ —	90		60		violet foncé
β.$C_{10}H_7$ —	C_6H_5 —	(*)	185/0,8		86	vert brunâtre
α.$C_{10}H_7$ —	C_6H_5 —	(*)	193-195/1,5		85	violet
β.$C_{10}H_7$ —	*p*.$CH_3O.C_6H_4$ —	(*)	235-240/0,5		86	rouge violacé
C_6H_{11} —	C_6H_5 —	49-50	170/15	97	74	rouge violacé
α.C_4H_3S —	C_6H_5 —	54	180/18	80		brun orangé
α.C_4H_3O —	C_6H_5 —		155-157/13	73		brun
ℓ.C_4H_9 —	C_6H_5 —	25-26	115-117/13	80	35	violet rougeâtre
C_6H_5—CH=CH—	C_6H_5 —	(*)	175-177/2	76		violet-rouge
$(C_6H_5)_3C$ —	C_6H_5 —	(*)		48 (**)		vert jaunâtre
C_6H_5 — C≡C —	C_6H_5 —	37	165-170/0,2	60 (***)		violet

(*) Produit surfondu ; très visqueux ou vitrifié.
(**) Ethynylation à 0°. Rendement brut après chromatographie.
(***) Ethynylation dans l'ammoniac liquide en présence d'amidure de sodium.

Facteurs de la réaction. — Les réactions d'éthynylation, que nous avons effectuées surtout en série aromatique, dépendent de plusieurs facteurs : nature du composé carbonylé, température, temps, nature du solvant et état de la potasse.

NATURE DU COMPOSÉ CARBONYLÉ. — Une étude systématique de la réactivité des diverses cétones, bien qu'intéressante, n'a pas été effectuée. D'une manière générale, avec la majorité des cétones utilisées, la condensation est simple et rapide.

Avec la plupart des cétones aromatiques, stables vis-à-vis de la potasse (benzophénone...], il est avantageux d'opérer à la température ambiante et la réaction est généralement terminée en moins d'une demi-heure. Certaines cétones hétérocycliques sensibles à la potasse (phényl-furyl-cétone, phényl-thiényl-cétone) ont dû être condensées à

plus basse température (vers — 15°). Il est préférable d'opérer de même avec les nitrobenzophénones. La pivalophénone donnant à température ambiante une trop grande proportion de glycol acétylénique, doit être traitée vers — 15°. La diphényl-propynone a dû être condensée dans l'ammoniac liquide en présence d'amidure de sodium.

Enfin, il y a lieu de signaler que la réaction d'éthynylation semble peu sensible à l'empêchement stérique ; nous avons cependant constaté ce phénomène d'une manière particulièrement nette dans le cas de la benzopinacolone.

Température et temps. — Ces deux facteurs sont certainement liés, comme dans toute réaction chimique Nous avons constaté que les réactions d'éthynylation sont plus rapides qu'il n'est généralement admis (voir en particulier p. 222 et 223). D'une manière générale, suivant la stabilité des dérivés carbonylés vis-à-vis de la potasse, nous avons employé l'un des deux modes suivants :

— Température de — 10° à — 15° : le temps de réaction pouvant varier de 4 à 12 heures.

— Température ambiante : le temps de réaction pouvant varier d'une demi-heure à une heure.

Ces temps sont certainement susceptibles d'être encore diminués.

Il faut noter que l'élévation de température, comme la prolongation du temps de réaction, favorise la formation du glycol acétylénique. La réaction d'éthynylation étant exothermique, il peut être nécessaire de refroidir pour limiter l'échauffement, déjà sensible pour des opérations portant sur quelques centièmes de molécule. Bien entendu, la température ne doit pas être trop basse, car il semble (mais nous ne pouvons toutefois le préciser par des chiffres) qu'il y ait un seuil de température au-dessous duquel la réaction ne se produit plus.

Nature du solvant : Si l'éther anhydre est le solvant le plus souvent cité, certains auteurs le considèrent à juste titre comme un mauvais solvant réactionnel et ont proposé son remplacement par des composés plus actifs du type : acétal, éthers oxydes, amines tertiaires [2] [3], un des plus utilisés étant le méthylal [4] [5] [6].

Nous avons expérimenté et adopté le tétrahydrofuranne [7], qui s'est

---

[2] C. Prévost, P. Seguin, J. Chauvelier, A. Valette, M. Gouge, S. Catala M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim.*, 1953, 16, 19 C.

[3] Compagnie Alais, Froges et Camargue, Brevet Français n° 860 185, 1939.

[4] G. Vavon, R. Dulou, N. Lozac'h, *Manipulations de chimie organique*, p. 56, Masson éd., 1946.

[5] F. Moulin, *Helv. Chem. Acta*, 1951, 34, 2416.

[6] N. Lozac'h, *Thèse Paris*, 1945.

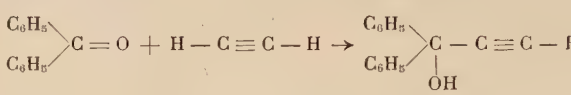
[7] P. Cadiot, A. Willemart, *Comptes Rendus*, 1949, 229, 130 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 18, 100.

révélé être un excellent solvant réactionnel, doué également d'un grand pouvoir solvant vis-à-vis des composés carbonylés.

Nous avons comparé l'éthynylation de la benzophénone dans quatre solvants : le méthylal, le tétrahydrofuranne, l'éther et le dioxanne. Les résultats sont relatés dans le tableau II : le méthylal et le tétrahydrofuranne sont de bons solvants sensiblement équivalents. Ils semblent de plus avoir une influence favorable sur l'orientation de la réaction en limitant la formation de glycol acétylénique.

Suivant les auteurs, les quantités relatives des différents solvants varient considérablement : depuis 350 cm³ par molécule ([4]) ([5]) jusqu'à presque 6 litres ([8]). Nous avons généralement utilisé des quantités comprises entre 0,5 à 1 litre par molécule de composé carbonylé.

Tableau II



Solvant	Rendement en produit distillé (*)	Teneur en alcool acétylénique
Méthylal	90 p. 100	99,6
Tétrahydrofuranne	87 »	99,3
Ether (**)	66 »	82,4
Dioxanne	86 »	81,6

(*) Eventuellement, mélange de benzophénone $Eb_{15} = 170°$ et de diphényl-1-1 propyne-2 ol-1 $Eb_{18} = 180°$.

(**) Dans le cas de l'éther, il s'est formé en outre des quantités notables de glycol. Comme la réaction n'était pas complète au bout de 2 heures à température ambiante, le mélange a été abandonné une nuit.

Etat de la potasse. — Favorsky ([9]) préconisa, ainsi que de nombreux auteurs russes ([1]) ([10]), l'emploi, comme agent de condensation, de la potasse anhydre en poudre et signala d'ailleurs que la potasse aqueuse conduit à de mauvais rendements. Plus récemment, Vavon ([4]) a décrit l'emploi de la potasse anhydre obtenue après fusion pendant 1 heure-1 h 1/2 et broyage. Ce produit est également utilisé par Moulin ([5]) qui

([8]) A. I. Favorskaya, L. V. Fedorova, *J. Gen. Chem. URSS*, 1950, **20**, 1068 ; *Chem. Abst.*, 1950, **44**, 9338.

([9]) A. Faworsky, M. Skosarewsky, *J. Russ. P. C. Soc.*, 1905, **37**, 643 ; *Zentr. Blatt.* II, 1905, 1018.

([10]) A. E. Faworsky, Brevet Russe n° 31 017, *Zentr. Blatt.* II, 1934, 2488.

indique une teneur en eau de l'ordre de 6 p. 100. Dernièrement, Colonge et Clerc ([11]) signalent que la potasse « en pastilles » du commerce, renfermant de 15 à 17 p. 100 d'eau, permet après broyage d'effectuer les mêmes condensations, avec les mêmes rendements, bien qu'avec une vitesse moindre. Enfin, la soude commerciale, renfermant 5 p. 100 d'eau et la lithine se révèlent incapables d'effectuer ces condensations ([5]) ([11]).

Quant à la quantité de potasse, elle varie suivant les auteurs qui, par molécule de composé carbonylé, ont utilisé 70 g (1 mole en « pastilles ») ([11]), 200 g (4 moles de potasse fondue) ([4]) ([5]), 750 g (12 moles de potasse fondue) ([12]) ou 1 500 g (25 moles de potasse fondue) ([8]).

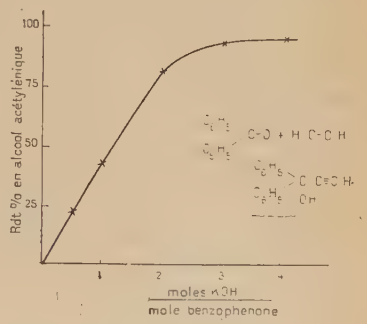


Fig. 1.

Nous avons adopté la potasse fondue (durant 2 heures dans un creuset de nickel), finement pulvérisée (passant au tamis 50) à raison de 200-250 g (3 à 4 moles) par molécule de dérivé carbonylé. En effet, les rendements en alcool acétylénique (formé au bout d'une heure, mode opératoire, p. 224) sont fonction de la quantité de potasse mise en œuvre (fig. 1).

Dans le cas où les rendements sont faibles, une augmentation du temps de réaction ne les améliore que peu.

Ainsi, avec un rapport $\frac{\text{moles de KOH}}{\text{mole de cétone}} = 1/1$, les résultats suivants sont obtenus :

Temps	1 h	2,40 h	4,15 h
Rdt p. 100 en diphényl-1-1 propyne-2 ol-1.	34	41	43

Quelques essais effectués avec de la potasse « en pastilles » broyée nous ont montré que cet agent de condensation est bien moins puissant et plus lent (Rdt = 37 p. 100 après 2 heures avec 3 moles de potasse par mole de benzophénone). De même, avec la soude fondue et broyée, nous n'avons pu constater qu'une très faible réaction (Rdt = 8 p. 100 après 12 heures avec 3 moles de soude par mole de benzophénone).

([11]) J. Colonge, G. Clerc, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, **21**, 1454.

([12]) A. I. Lebedeva, T. A. Mishnina, *J. Gen. Chem. URSS*, 1952, 22, 1396; *Chem. Abst.*, 1953, **47**, 7456.

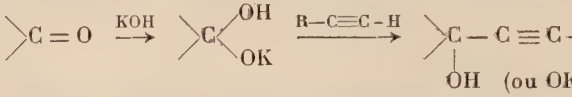
Modes opératoires. — En conclusion de l'étude précédente, nous avons adopté deux modes opératoires :

— l'un dit *mode à froid* est analogue à celui décrit par Vavon ([4]) : il s'effectue vers — 10° — 15° et dure quelques heures ;

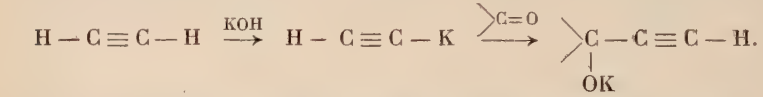
— l'autre dit *mode à température ambiante* s'effectue à la température ambiante (ou même un peu au-dessus à cause de l'exothermicité de la réaction ; il peut alors être nécessaire de limiter l'élévation de température afin d'éviter la formation de glycol) et dure moins d'une heure.

Dans les deux cas, il a été utilisé, par molécule de cétone, 3 à 4 moles de potasse anhydre et de 0,5 à 1 litre de tétrahydrofuranne ; une bonne agitation s'est révélée nécessaire. Les rendements obtenus sont généralement bons, de l'ordre de 75 à 85 p. 100.

Si certains auteurs ont admis comme schéma réactionnel la formation primaire d'une cétone potassée, puis la condensation de celle-ci sur le composé carbonylé avec élimination de potasse ([9]) ou d'eau ([11]) :



d'autres au contraire pensent qu'il se formerait d'abord un acétylure de potassium, conduisant ultérieurement à l'obtention finale d'un alcoolate de potassium ([4]) ([5]) ([13]) ([14]) :



Nous avons tenté de vérifier ce dernier mécanisme en le réalisant en deux temps. La formation de l'acétylure de potassium a été essayée en faisant absorber de l'acétylène par une suspension de potasse anhydre dans le tétrahydrofuranne : l'absorption est lente et nécessite plusieurs heures pour être complète.

Sur le mélange obtenu, nous avons fait réagir une cétone, et constaté une réaction rapide ; dans le cas de la benzophénone, les résultats suivants ont été trouvés (benzophénone 1/100 mole, potasse 4/100 mole, tétrahydrofuranne 10 cm³) :

Temps en minutes	6	10	15
Rdt p. 100 en diphényl-1-1 propyne-2 ol-1 . .	88	94	95

La réaction globale peut être effectuée en un temps en mélangeant initialement tous les réactifs. Dans ce cas, l'absorption de l'acétylène

([13]) K. Campbell, B. Campbell, L. Eby, *J. Am. Soc.*, 1938, 60, 2882.

([14]) I. Gverdtsiteli, Sh. G. Mikadze, *Doklady Akad. Nauk. URSS*, 1953, 89, 861 ; *Chem. Abst.*, 1954, 5876.

est beaucoup plus rapide (elle est terminée en moins d'une heure) et la vitesse de formation de l'alcool acétylénique ne semble pas changée, ainsi qu'il ressort des chiffres suivants (benzophénone 1/100 mole, potasse 4/100 mole, tétrahydrofuranne 10 cm³) :

Temps en minutes.	2	5	10
Rdt p. 100 en diphényl-1-1 propyne-2 ol-1. . .	33	79	96

Ces expériences ne peuvent, à elles seules, justifier ou infirmer le mécanisme, mais elles ont l'intérêt de montrer qu'il n'est pas nécessaire de chercher à préparer l'acétylure de potassium préalablement à l'introduction de la cétone, et que la réaction est rapide.

II. — **Propriétés des alcools acétyléniques.** — ***Propriétés générales.*** — Les alcools α-acétyléniques vrais, que nous avons obtenus, sont généralement des solides cristallisés incolores (quelques-uns sont restés obstinément à l'état surfondu), relativement stables vis-à-vis de la chaleur, pouvant toutefois légèrement jaunir avec le temps. Ils sont assez solubles dans l'éther, l'acétone, les alcools méthylique et éthylique, le benzène..., peu solubles dans l'éther de pétrole et la ligroïne.

Ils présentent en solution dans le benzène ou le tétrachlorure de carbone, par exemple, sous l'action de l'acide sulfurique concentré de fortes colorations d'halochromie (tableau I, p. 4). Ils possèdent deux atomes d'hydrogène mobile décelables par l'action des organomagnésiens (méthode de Zerewitinoff) : l'un, atome d'hydrogène de la fonction alcool, réagit à froid, tandis que l'autre, atome d'hydrogène de la fonction acétylénique vraie, exige quelquefois pour réagir un léger chauffage.

L'atome d'hydrogène de la fonction acétylénique vraie donne les sels habituels avec les réactifs appropriés. Les sels cuivreux sont jaunâtres. Les sels mercuriques se forment bien avec le réactif de Nessler : ils peuvent être recristallisés et présentent une température de fusion nette. Les dérivés argentiques sont incolores et leur formation facile permet d'utiliser la méthode de dosage de Marszak et Koulkés ([15]) qui nous a été d'un très précieux secours pour l'identification et pour le dosage de ces alcools ; cependant, dans quelques cas, elle nous a fourni des résultats nettement par excès.

L'hydrogénation catalytique, en présence de nickel de Raney, de platine ou de palladium, conduit aux alcools saturés correspondants.

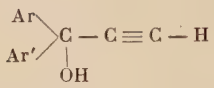
Spectres d'absorption. — Ces spectres ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre enregistreur Cary, en solution alcoolique. Ils présentent généralement une bande A (la plus intense ε de l'ordre de 10^4 à 10^5) vers 220-230 mμ et une série de bandes B (ε de l'ordre de 10^3 à 10^4) entre 250 et 280 mμ.

([15]) I. Marszak, M. Koulkés, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 17, 364.

Le tableau III donne les principaux sommets des courbes d'absorption des carbinols étudiés.

Les bandes observées correspondent aux groupements aryles fixés sur le carbone alcoolique (16) et le coefficient d'absorption moléculaire fait exception à la loi de Beer.

Tableau III



Ar	Ar′	λ mμ Bande A	λ mμ Bandes B
C_6H_5 —	C_6H_5 —	223	252, *258*, 264
C_6H_4 — C_6H_4		229-237	246, *274*, 283
p.Br.C_6H_4 —	C_6H_5 —	228	252, *259*, 265, 274
p.Br.C_6H_4 —	*p*.Br.C_6H_4 —	232	258, *266*, 276
p.CH_3O.C_6H_4 —	*p*.CH_3O.C_6H_4 —	232	259, 262, 269, *275*, 281
p.NO_2 C_6H_4 —	C_6H_5 —		269, *276*
p.$C_{10}H_7$ —	C_6H_5 —	229	256, *265*, 274, 284
C_6H_{11} —	C_6H_5 —	224	240, 245, 250, *257*, 262
C_6H_5 — CH=CH—	C_6H_5 —	253	282, *292*
C_6H_5 — C≡C —	C_6H_5 —	242-252	271, *278*

Partie expérimentale.

Diphényl-1-1 propyne-2 ol-1 $C_{15}H_{12}O$. — *a*) Mode opératoire « a froid ». — Dans un ballon de 1,5 litre à trois cols, muni d'une ampoule à brome, d'un agitateur et d'un tube plongeant destiné à amener l'acétylène, refroidi dans un mélange glace-sel (— 10° à — 15°) sont placés 150 g de potasse anhydre pulvérisée et 300 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre. Un courant d'acétylène est alors admis pendant 1/2 heure environ. Une solution de 125 g de benzophénone (0,69 mole) dans l'éther ou le tétrahydrofuranne anhydre est additionnée ensuite goutte à goutte durant environ 1 heure, pendant ce temps, le courant d'acétylène est maintenu. Le mélange est alors laissé quelques heures au frigidaire. Après hydrolyse par 300 g de

(16) A. Gillman, E. S. Stern, *Electronic Absorption Spectroscopy*, chapitre IX Arnold éd., 1954.

glace pilée, la couche organique est décantée et les eaux résiduaires extraites à l'éther. La totalité de la solution organique est lavée à l'eau, neutralisée au gaz carbonique et séchée sur sulfate de sodium. Après élimination des solvants par distillation, l'alcool acétylénique restant est distillé sous vide : Poids = 125 g. Rdt p. 100 = 87. E_{17} = 178° (E_2 = 139°-143° ([17])). F = 47° (44°5 ([18]), 49° ([13]) ([17])).

Quelques grammes de tétraphényl-1-1-4-4 butyne-2 diol-1-4 (F = 192°) peuvent être extraits du résidu de la distillation.

Note. — Dans le cas de beaucoup d'autres alcools qui cristallisent, la solution est évaporée à sec, sous vide, vers 100°. Le résidu de cette évaporation, débarrassé de toute trace de solvant léger et, en particulier, du méthyl-2 butyne-3 ol-2, provenant de l'acétone de la bouteille d'acétylène, est recristallisé dans un solvant convenable, éventuellement en présence de petites quantités de noir décolorant.

b) Mode opératoire « a température ambiante ». — L'appareillage peut être identique au précédent, toutefois, il est commode d'utiliser, dans les opérations sur de petites quantités, un ballon monté sur une machine à secousses et relié à une burette remplie d'acétylène ; c'est avec un dispositif de ce genre qu'ont été effectuées la plupart de nos expériences.

Dans le ballon réactionnel sont placés 27,3 g (0,15 mole) de benzophénone, 25 g de potasse anhydre et 125 cm³ de tétrahydrofuranne ; après balayage par l'acétylène, l'agitation est mise en route. Après 3/4 d'heure à la température ambiante (19°) les traitements extractifs précédemment indiqués dans le mode opératoire « à froid » sont mis en œuvre : Poids = 27,9 g. Rdt p. 100 = 90. E_{20} = 183°. F = 47°. Dérivé mercurique : F = 255°.

Biphénylène-1-1 propyne-2 ol-1 (éthynyl-9 fluorénol-9) $C_{15}H_{10}O$. — Réaction à « température ambiante », sur 5 g (0,028 mole) de fluorénone, 7 g de potasse, 45 cm³ de tétrahydrofuranne. Durée 3/4 d'heure ; le contenu du ballon prend une teinte violette qui disparaît à l'hydrolyse. Recristallisation dans 30 cm³ du mélange benzène-ligroïne (100°-130°) (en proportions variables suivant la nature de la ligroïne) en présence d'un peu de noir acticarbone 2 SA. Cristaux blancs : Poids = 4,6 g. Rdt p. 100 = 80. F = 107°-108°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 87,37 ; H, 4,86. — Tr. : C, 87,25 ; H, 4,98.

p.Bromophényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1 $C_{15}H_{11}OBr$. — Réaction à « température ambiante », sur 2,6 g (1/100 mole) de *p*.bromobenzophénone, 3 g de potasse, 15 cm³ de tétrahydrofuranne. Durée 3/4 d'heure.

([17]) D. Papa, F. J. Villani, H. F. Ginsberg, *J. Am. Soc.*, 1954, 76, 4446.

([18]) V. K. Teterin, A. P. Ivanoff, *J. Gen. Chem. URSS*, 1937, 7, 1629 ; *Chem. Abst.*, 1937, 31, 8503.

Recristallisation dans 5 cm³ de cyclohexane. Cristaux blancs : Poids = 2,35 g. Rdt p. 100 = 82. F = 81°-82°. Dérivé mercurique : F = 176°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 62,71 ; H, 3,83. — Tr. : C, 62,89 ; H, 3,91.

Di* (*p*.*bromophényl*)-*1-1 propyne-2 ol-1 $C_{15}H_{10}OBr_2$. — Réaction à « température ambiante », sur 9,5 g (0,026 mole) de di *pp'*.bromobenzophénone, 20 g de potasse, 60 cm³ de tétrahydrofuranne. Durée 1 heure. Recristallisation dans l'essence (100°-120°) 100 cm³. Cristaux blancs : Poids = 8 g. Rdt p. 100 = 75. F = 100°-101°. Dérivé mercurique : F = 216°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 49,18 ; H, 2,83. — Tr. : C, 48,81 ; H, 2,89.

Di* (*p*.*méthoxyphényl*)-*1-1 propyne-2 ol-1 $C_{17}H_{16}O_3$. — Réaction à « température ambiante » sur 6,1 g (1/40 mole) de *pp'*.diméthoxy-benzophénone, 30 cm³ de tétrahydrofuranne, 10 g de potasse. Durée 1,30 h. Recristallisation dans 8 à 10 cm³ d'alcool. Cristaux blancs : Poids = 5,4 g. Rdt p. 100 = 81. F = 93°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,11 ; H, 5,97. — Tr. : C, 76,23 ; H, 5,98.

p*.*Nitrophényl*-*1 phényl*-*1 propyne-2 ol-1 $C_{15}H_{11}O_3N$. — Réaction « à froid » sur 4,5 g de potasse en suspension dans 20 cm³ de tétrahydrofuranne et 2,3 g (1/100 mole) de *p*.nitro-benzophénone en solution dans 20 cm³ de tétrahydrofuranne ; mélange réactionnel violet foncé. Durée de la réaction 1 heure à — 15° avec agitation, puis 10 heures au frigidaire à — 18°. Recristallisation lente et difficile dans 5 à 10 cm³ de tétrachlorure de carbone, en présence d'un peu de noir acticarbone 2 SA. Cristaux beiges : Poids = 1,95 g. Rdt p. 100 = 77. F = 88°-90°. Le produit est difficile à obtenir incolore. Le mode à « température ambiante » conduit à un produit moins pur.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 71,14 ; H, 4,35. — Tr. C, 71,25 ; H, 4.41.

p*.*Nitrophényl*-*1 p*.*méthoxyphényl*-*1 propyne-2 ol-1 $C_{16}H_{13}O_4N$. — Réaction « à froid » sur 3 g de potasse en suspension dans 15 cm³ de tétrahydrofuranne et 2,57 g (1/100 mole) de *p*.nitro *p'*méthoxy benzophénone en solution dans 20 cm³ de tétrahydrofuranne. Le mélange réactionnel est violet noirâtre, puis verdâtre. Durée 1 heure à — 15° avec agitation, puis 10 heures au frigidaire à — 18°. Produit visqueux, brun, qui, repris par le tétrachlorure de carbone, cristallise difficilement. Recristallisation difficile dans 10 à 15 cm³ de tétrachlorure de carbone ; avec chromatographie filtrante, solide, presque blanc : Poids = 1,7 g. Rdt p. 100 = 60. F = 90°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 67,83 ; H, 4,58. — Tr. : C, 67,60 ; H, 4,72.

β*-*Naphtyl*-*1 phényl*-*1 propyne-2 ol-1 $C_{19}H_{14}O$. — Réaction à « température ambiante » sur 25 g (1/10 mole) de β-naphtyl phényl cétone, 35 g de potasse, 125 cm³ de tétrahydrofuranne. Durée de réaction 1 heure. Produit

incristallisable, très visqueux, sûrement surfondu : après distillation : Poids = 23 g. Rdt p. 100 = 86. $E_{0,3}$ = 185°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 88,37 ; H, 5,43. — Tr. : C, 88,23 ; H, 5,55.

α-Naphtyl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1 $C_{19}H_{14}O$. — Réaction à « température ambiante » sur 19 g (0,073 mole) d'α-naphtyl phényl cétone, 30 g de potasse, 200 cm³ de tétrahydrofuranne. Durée de la réaction 2,30 h. Produit incristallisable, vitrifié, surfondu après distillation : Rdt p. 100 = 80 à 83. $E_{0,5}$ = 193°-195°.

Dosage de la fonction acétylénique vraie : 99 p. 100 selon ([15]).

β-Naphtyl-1 p.méthoxyphényl-1 propyne-2 ol-1 $C_{20}H_{16}O_2$. — Réaction à « température ambiante » sur 2,6 g (1/100 mole) de β-naphyl *p.*méthoxyphényl cétone, 3 g de potasse, 15 cm³ de tétrahydrofuranne. Durée 1 heure. Solide surfondu, incristallisable, légèrement brunâtre après distillation avec légère décomposition : Poids = 2,27 g. Rdt p. 100 = 86-87. $E_{0,3}$ = 235°-240°.

Dosage de la fonction acétylénique vraie : 97-98 p. 100 selon ([15]).

Phényl-1 cyclohexyl-1 propyne-2 ol-1 $C_{15}H_{18}O$. — Réaction à « température ambiante » sur 8,16 g (5/100 mole) de cyclohexylphényl cétone, 8 g de potasse, 25 cm³ de tétrahydrofuranne. Durée 3/4 d'heure. Léger brunissement. Solide blanc après distillation : Poids = 7,95 g. Rdt p. 100 = 74. F = 45°-46°. E_{21-22} = 178°-179°. Par recristallisation dans l'éther de pétrole, avec beaucoup de pertes : F = 49°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 84,11 ; H, 8,41. — Tr. : C, 84,38 ; H, 8,53.

α-Thiényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1 $C_{13}H_{10}OS$. — Réaction « à froid » sur 40 g de potasse en suspension dans 90 cm³ de tétrahydrofuranne et 37 g (2/10 mole) de benzothiénone en solution dans 50 cm³ de tétrahydrofuranne. Durée 2 heures avec agitation, puis 12 heures au frigidaire. Après distillation, solide blanc : Poids = 33,9 g. Rdt p. 100 = 80. F = 48°. E_{18} = 178°-182°. Produit difficilement recristallisable par dissolution dans le sulfure de carbone et reprécipitation par l'essence avec évaporation du sulfure de carbone. Après recristallisation, F = 54°. Cet alcool est peu stable, noircit et se décompose en quelques mois.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 72,90 ; H, 4,68 ; O, 7,48 ; S, 14,97. — Tr. : C, 72,88 ; H, 4,75 ; O, 7,41 ; S, 15,01.

α-Furyl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1 $C_{13}H_{10}O_2$. — Préparé « à froid » sur 18 g de potasse en suspension dans 75 cm³ de tétrahydrofuranne et 14,8 (0,086 mole) de phénylfurylcétone en solution dans 30 cm³ de tétrahydrofuranne. Durée 1 heure à 1,30 h, avec agitation, puis 5 heures au frigidaire à — 18°. Liquide incolore après distillation, visqueux, brunissant rapidement : Poids = 12 g. Rdt p. 100 = 73. E_{14-15} = 155°-157°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 78,78 ; H, 5,05. — Tr. : C, 78,40 ; H, 5,36.

Diméthyl-2-2 phényl-3 pentyne-4 ol-3 $C_{13}H_{16}O$. — Réaction à froid sur 40 g de potasse dans 150 cm³ de tétrahydrofuranne et 35 g (0,22 mole) de pivalophénone dans 80 cm³ de tétrahydrofuranne. Durée 4 heures avec agitation, puis 12 heures au frigidaire. Liquide incolore après distillation, cristallisant avec le temps : Poids = 34,2 g. Rdt = 80. E_{19} = 128°-130°. F = 25°-26°. $n_D^{13,5}$ = 1,5262 (sur le produit surfondu).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 82,97 ; H, 8,51. — Tr. : C, 82,88 ; H, 8,35.

Remarque. — En utilisant le mode opératoire à « température ambiante », le rendement en alcool tombe à 35 p. 100, alors qu'il apparaît du glycol correspondant, le tétraméthyl-2-2-7-7 diphényl-3-6 octyne-4 diol-3-6. Rdt p. 100 = 15. F = 174°. Pour ce glycol $C_{24}H_{30}O_2$.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 82,28 ; H, 8,57. — Tr. : C, 82,40 ; H, 8,84.

Diphényl-1-3 pentène-1 yne-4 ol-3 $C_{17}H_{14}O$. — Préparé à « température ambiante » sur 10,4 g (1/10 mole) de chalcone, 20 g de potasse, 70 cm³ de tétrahydrofuranne. Durée de la réaction 1 heure. Le mélange réactionnel est brun rouge ; la chalcone étant un peu sensible, la potasse sera introduite dans le mélange réactionnel au dernier moment. Produit très visqueux (légèrement jaunâtre après distillation). Poids = 17,5 g. Rdt p. 100 = 75. $E_{1,5 \text{ à } 2}$ = 175°-177° ($E_{0,002}$ = 109°-111°) ([19]).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 87,17 ; H, 5,98. — Tr. : C, 86,85 ; H, 6,08.

Tétraphényl-1-1-1-2 butyne-3 ol-2 $C_{28}H_{22}O$. — La benzopinacolone présentant un grand encombrement stérique est peu réactive ; elle a dû cependant être éthynylée à froid étant sensible à la potasse qui la coupe avec formation de benzoate de potassium et de triphénylméthane. Réaction dans un vase refroidi à — 30° sur 1,5 g (0,03 mole) de benzopinacolone, 3 g de potasse, 50 cm³ de tétrahydrofuranne. Durée 20 heures, à ce moment, la température est remontée à — 6°. Le produit sec, après hydrolyse, pèse 1,5 g. Un dosage selon ([15]) révèle la présence de 73 p. 100 de composé acétylénique vrai ; 1,2 g de ce produit brut est soumis à l'analyse chromatographique en solution dans le tétrachlorure de carbone, sur alumine n° 1 selon Brookmann. Les éluats sont suivis par leur coloration d'halochromie avec l'acide sulfurique. Cette opération permet l'élution successive de : 1) 380 mg de triphényl-méthane, F = 92°, au tétrachlorure de carbone ; halochromie jaune ; 2° 30 mg de benzopinacolone impure, F = 90°-160° au benzène, halochromie orangée ; 3) 170 mg de benzopinacolone pure, F = 180°-181°, au benzène, halochromie orangée ; 4) 610 mg d'alcool acétylénique, brun visqueux, incristallisable, à l'acétone, halochromie verte. Rdt p. 100 = 48,5 ; 5) 20 mg d'un corps non déterminé, peut-être le glycol, au méthanol, halochromie brune. Le dosage de la fonction acétylénique vraie a toujours fourni des résultats supérieurs à 100 p. 100. Le produit se décompose ; au bout de 1 mois, le même dosage fournit environ 50 à 60 p. 100.

([19]) W. Oroshnik, A. D. Mebane, *J. Am. Soc.*, 1949, **71**, 2062.

Diphényl-1-3 pentadiyne-1-4 ol-3 $C_{17}H_{12}O$. — Préparation par éthynylation dans l'ammoniac liquide, la diphénylpropynone semblant trop sensible à la potasse. Dans un récipient refroidi à — 50°, — 60° sont introduits 60 cm³ d'ammoniac liquide, 1,3 g de sodium, quelques centigrammes de nitrate ferrique ; en quelques minutes, l'amidure de sodium est formé (disparition de la coloration bleue), 5 à 6 litres d'acétylène sont alors admis dans le mélange réactionnel, puis une solution de 5,15 g (2,5/100 mole) de diphénylpropynone dans 25 cm³ de tétrahydrofuranne. La réaction dure 5 à 6 heures à — 50°, — 60° ; à ce moment, sont introduits 2 g de chlorure d'ammonium ; l'ammoniac est distillé ; le résidu repris par l'eau et le produit extrait par la méthode habituelle. Après distillation, liquide un peu visqueux qui cristallise après plusieurs jours : Poids = 4,5 g. Rdt p. 100 · 55. $E_{0,5\text{-}1} = 178°\text{-}182°$. F = 37°.

Anal. : Calc p. 100 : C, 87,93 ; H, 5,17. — Tr. : C, 87,78 ; H, 5,41.

CHAPITRE II

Alcools α- et glycols αα'-diacétyléniques conjugués.

La préparation des alcools et des glycols diacétyléniques a exigé l'emploi du diacétylène. Parmi les différentes méthodes de préparation proposées pour cet hydrocarbure nous avons choisi, comme étant la meilleure, celle qui utilise l'action de la soude sur le dichlorobutyne en solution dans le méthanol selon ([20]) ; elle fournit des rendements de l'ordre de 80 p. 100. Schématiquement, elle peut être représentée par la suite des réactions :

$$CH_2OH-C\equiv C-CH_2OH \xrightarrow[\text{pyridine}]{SOCl_2} CH_2Cl-C\equiv C-CH_2Cl \xrightarrow[-2HCl]{} H-C\equiv -C\equiv C-H.$$

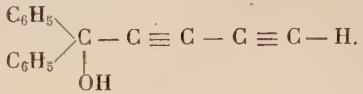
Le dichlorobutyne peut être préparé à partir du butyne-diol par action du pentachlorure de phosphore ([22]), ou du chlorure de thionyle ([20]) ([21]) éventuellement en présence de pyridine ([23]). Cette dernière méthode nous a semblé la meilleure ; elle conduit à des rendements de l'ordre de 75 p. 100.

Le diacétylène ainsi préparé se présente à l'état gazeux, il peut être aisément manipulé sans difficulté pendant les temps de réaction utilisés, même à température ambiante.

([20]) E. Keyssner, E. Eichler, D. R. P. 740 637, 1943.
([21]) Von Leibitz, Piwnicki, Rapport I. G. Sohkopau du 4 mars 1946, 62.
([22]) A. Valette, *Thèse Paris*, 1948, 22.
([23]) A. W. Johnson, *J. Soc.*, 1946, 1009.

Alcools *a*-diacétyléniques conjugués vrais diarylés. — Le premier alcool diacétylénique de ce type, le méthyl-2 hexadiyne-3-5 ol-2 a été obtenu par décomposition pyrogénée en présence d'alcalis du diméthyl-2-7 octadiyne-3-5 diol-2-7 ([24]).

De tels alcools ont aussi été préparés par condensation directe de composés carbonylés sur le diacétylène, celui-ci étant soit formé *in situ*, en présence d'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide ([25]) ([26]), soit introduit en présence de potasse dans le tétrahydrofuranne ([27]). En série aromatique, le seul alcool décrit est le diphényl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1 (XII) :



XII

Nous avons utilisé les mêmes conditions opératoires que pour les alcools monoacétyléniques (chap. premier), toutefois, le diacétylène étant beaucoup plus réactif que l'acétylène, la température de la réaction doit être abaissée vers — 50° à — 80°, afin d'éviter toute formation de glycol. Nous proposons le mode opératoire suivant : dans le récipient réactionnel, refroidi à — 30°, contenant du tétrahydrofuranne (0,5 l par mole de cétone) et de la potasse anhydre pulvérisée (4 moles par mole de cétone), le diacétylène est introduit à l'état gazeux ; la température est alors abaissée à — 70°, — 80° et la solution tétrahydrofurannique (en quantité variable selon les cas) du composé carbonylé est versée goutte à goutte. Le temps de réaction est variable et dépend, en particulier, de la solubilité du composé carbonylé utilisé ; il est généralement de l'ordre de quelques heures.

Nous avons pu ainsi préparer les alcools diacétyléniques à partir des cétones suivantes : benzophénone, fluorénone, *p.p'*-diméthoxybenzophénone, *p*.nitrobenzophénone.

Ces alcools ont montré une grande tendance à retenir du solvant de cristallisation. Cette particularité nous a beaucoup gêné dans notre étude, d'autant plus que ces substances sont décomposées par la chaleur et, par conséquent, sont indistillables. Ils jaunissent avec le temps, surtout par exposition à la lumière. Dans plusieurs cas, les produits bruts ont dû être utilisés en vue des synthèses ultérieures.

Leur caractérisation a été effectuée par l'étude du dosage de l'hydrogène acétylénique vrai ([15]), et par la formation de dérivés mercuriques,

---

([24]) Yu Zal'kind, M. A. Aizikovitch, *J. Gen. Chem. URSS*, 1939, 9, 961 ; *Chem. Abst.*, 1939, 33, 8569.

([25]) J. B. Armitage, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Soc.*, 1952, 1993.

([26]) F. Bohlmann, K. Kieslich, *Ber. chem. Gessels.*, 1955, 88, 1211.

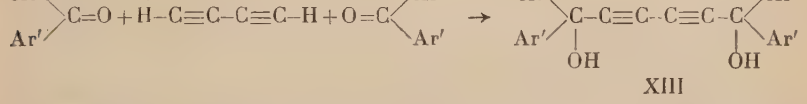
([27]) W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemart, *Comptes Rendus*, 1954, 239, 885.

qui se décomposent généralement avant de fondre et qui, par traitement à l'hydrogène sulfuré en solution acétonique, régénèrent quantitativement l'alcool de départ ; les dérivés cuivreux sont jaunes. Enfin, signalons que l'hydrogénation catalytique a conduit à l'absorption de quatre molécules d'hydrogène par molécule d'alcool diacétylénique.

Glycols αα'-diacétyléniques conjugués tétraarylés. — La plupart des glycols αα'-diacétyléniques décrits ont été obtenus en doublant par oxydation les dérivés cuivreux des alcools monoacétyléniques correspondants ([28]) ([29]) ([30]) ([31]) ([32]). Cette méthode, toutefois, ne semble pas réalisable avec les alcools α-acétyléniques diaromatiques.

Les glycols αα'-diacétyléniques conjugués peuvent aussi être préparés directement à partir du diacétylène et de composés carbonylés (méthode en un temps), ou bien par condensation d'un alcool α-diacétylénique vrai sur un composé carbonylé (méthode en deux temps). Nous examinerons successivement ces deux possibilités, en notant que la deuxième est la seule permettant l'obtention de glycols dissymétriques.

Préparation. — CONDENSATION EN « UN TEMPS ». — Cette condensation directe conduisant au glycol symétrique (XIII) peut être représentée par le schéma :



XIII

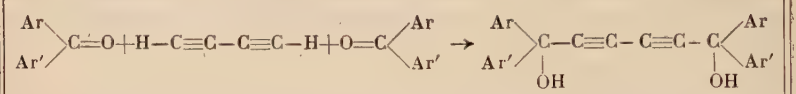
et s'effectue en présence des agents de condensation habituellement utilisés en série acétylénique ; il convient de citer le dérivé magnésien du diacétylène ([28]) ([33]) ([34]) ([35]) ([36]) ([42]), l'amidure de sodium dans l'éther ([37]), ou dans l'ammoniac liquide ([38]) ([39]), les cétones sodées ([40]) en solution éthérée, les acétylures de métaux lourds en solution aqueuse ([41]).

([28]) A. W. JOHNSON, *The Acetylenic Alcohols*, 121 et 229, Arnold éd., 1946.
([29]) K. BOWDEN, I. HEILBRON, E. R. H. JONES, K. H. SARGENT, *J. Soc.*, 1947, 1579.
([30]) A. VAITIEKUNAS, F. F. NORD, *J. Am. Soc.*, 1954, **76**, 2733.
([31]) F. KOHLER (B. A. S. F.), Ger. Pat. n° 847 005, 1952 ; *Chem. Abst.*, 1953, **47**, 11218.
([32]) R. LESPIEAU, *Comptes Rendus*, 1896, **123**, 1295 ; *Ann. Chim.*, 1897, **11**, 281.
([33]) R. KUHN, K. WALLENFELS, *Ber. Chem. Gesells.*, 1938, **71**, 783.
([34]) R. KUHN, K. WALLENFELS, *Ber. Chem. Gesells.*, 1938, **71**, 1510.
([35]) F. STRAUSS, L. KOLLEK, H. HAUPTMANN, *Ber. Chem. Gesells*, 1930, **63**, 1886.
([36]) F. BOHLMANN, *Angew. Chem.*, 1951, **63**, 147.
([37]) I. G. FARBEN, Brevet Français, n° 765.469, 1933.
([38]) J. B. ARMITAGE, E. R. H. JONES, M. C. WHITING, *J. Soc.*, 1951, 44.
([39]) F. BOHLMANN, *Ber. Chem. Gesells.*, 1951, **84**, 545.
([40]) J. COLONGE, G. POILANE, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 22, 499.
([41]) W. F. MARL, *Angew. Chem.*, 1949, **61**, 45.
([42]) R. KUHN, P. PLATZER, *Ber. Chem. Gesells.*, 1940, 73, 1410.

Nous avons ici encore utilisé comme agent de condensation la potasse dans le tétrahydrofuranne ; la réaction est effectuée à la température ambiante et, par suite de la grande réactivité du diacétylène, est terminée en moins de 10 minutes. Il n'y a intérêt à travailler à plus basse température qu'avec les composés carbonylés fragiles (phényl α-thiényl cétone...).

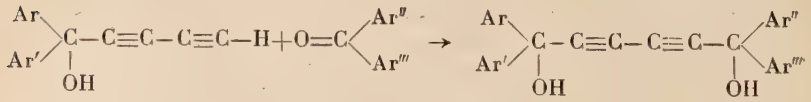
Une étude de la réaction nous a conduit à utiliser les conditions suivantes : le diacétylène à l'état gazeux (0,7 à 1 mole par mole de composé carbonylé) est introduit dans un récipient réactionnel contenant la cétone diaromatique, la potasse (8 à 10 moles par mole), le tétrahydrofuranne (1 l par mole). Le mélange réactionnel peut devenir très pâteux et exige une bonne agitation. L'hydrolyse est effectuée au bout de 1/2 heure au maximum. Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau IV :

TABLEAU IV



Ar	Ar′	F °C	Rdt p. 100 recrist.	
C_6H_5 —	C_6H_5 —	147	74	obtenu non solvaté
C_6H_4 —	C_6H_4	267	65	»
$p.Br.C_6H_4$ —	$p.Br.C_6H_4$ —	204	62	»
$\alpha.C_4H_3S$ —	C_6H_5 —	161	67	»
$p.CH_3O.C_6H_4$ —	$p.CH_3O.C_6H_4$ —		63	solvaté par le méthanol
$p.Br.C_6H_4$ —	C_6H_5 —		52	» le dioxanne
$\beta.C_{10}H_7$ —	C_6H_5 —		35	» »

CONDENSATION EN « DEUX TEMPS ». — Cette condensation, conduisant au glycol (XIV), peut être représentée par le schéma :



XIV

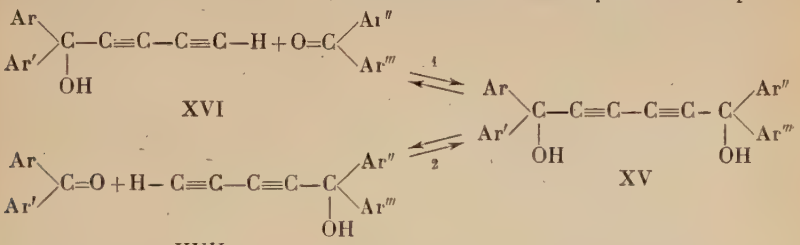
peu d'exemples en ont été décrits, ils ont été conduits soit au moyen de

l'amidure de sodium dans l'ammoniac liquide ([26]) ([43]), soit par synthèse magnésienne ([26]) ([44]).

Nous avons appliqué cette méthode aux cas :

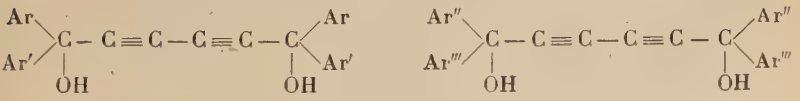
a) *des glycols symétriques.* — Ils peuvent être préparés par réaction d'un alcool diacétylénique (1/1 000 de mole) sur une cétone aromatique (1/1 000 de mole) en présence de potasse (8/1 000 de mole) dans le tétrahydrofuranne (1 cm³), à température ambiante ; la réaction, rapide, est terminée en 5 minutes environ et conduit à de bons rendements. Ce n'est qu'à titre d'exemple et de comparaison que nous avons ainsi préparé : le tétraphényl-1-1-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6 et le dibiphénylène-1-1-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6.

b) *des glycols dissymétriques.* — La préparation d'un glycol dissymétrique (XV) peut être réalisée de deux manières différentes, suivant que l'alcool (XVI) ou l'alcool (XVII) est choisi comme produit de départ :



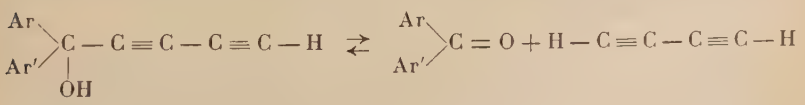
XVI XV XVII

Toutefois, la formation du glycol (XV) est perturbée du fait de la réversibilité de ces réactions. En effet, en présence de potasse, le glycol formé peut se dissocier selon les deux processus notés 1 et 2 dans le schéma précédent ; il apparaît ainsi dans le milieu réactionnel les deux alcools (XVI) et (XVII) et les deux cétones correspondantes possibles. Il est clair que la recombinaison dans un ordre différent de celui de leur formation, de ces divers fragments, conduira à la formation simultanée des deux glycols symétriques possibles (XVIII) et (XIX) :



XVIII XIX

Une dissociation analogue se produit avec les alcools diacétyléniques vrais :



qui ne peut que favoriser la formation des glycols symétriques.

([43]) C. L. Cook, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Soc.*, 1952, 2883.

([44]) J. B. Armitage, N. Entwistle, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Soc.*, 1954, 147.

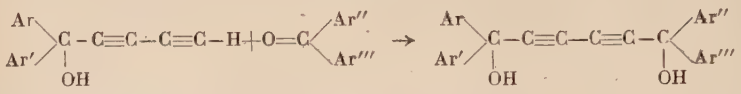
La réversibilité des réactions d'éthynylation a déjà été signalée et étudiée ([45]) ([46]) ([47]), en particulier nous avons pu nous inspirer d'une étude faite par W. J. Chodkiewicz sur ce que l'on a nommé « les réactions de permutation » et les synthèses dissymétriques tant en série acétylénique que diacétylénique.

Il faut signaler que la grande réactivité du diacétylène donne une importance toute spéciale à ces faits.

Nous avons utilisé l'un des deux modes opératoires suivants, conduits généralement sur 1/100 de mole :

— l'alcool diacétylénique (1 mole) et la cétone (1 mole) sont condensés par la potasse anhydre (10 moles) dans le tétrahydrofuranne (2 l) vers — 10°, pendant 1 heure ;

Tableau V



Ar	Ar'	Ar''	Ar'''	F °C	Rdt p. 100	
C_6H_5 —	C_6H_5 —	C_6H_4 —	C_6H_4	152	90	non solvaté
β.$C_{10}H_7$ —	C_6H_5 —	C_6H_5 —	C_6H_5 —		78	solvaté dioxanne
p.$CH_3O.C_6H_4$ —	p.$CH_3O.C_6H_4$ —	C_6H_5 —	C_6H_5 —	166	50	non solvaté
α.C_4H_3S —	C_6H_5 —	C_6H_5 —	C_6H_5 —	150	70	»

— l'alcool diacétylénique (1 mole) et la cétone (1 mole) sont condensés au moyen de l'amidure de potassium, formé *in situ* dans un mélange d'ammoniac liquide (1 à 2 l) et de tétrahydrofuranne (1 à 2 l) entre — 50° et — 80°, pendant 1 à 2 heures.

Les rendements sont généralement bons ; la pureté des produits obtenus peut être étudiée par analyse chromatographique, après transformation en tétraarylhexapentaènes ([34]).

Ces méthodes nous ont permis de préparer quelques glycols αα'-diacétyléniques dissymétriques, ne contenant au maximum que des traces de symétriques ; ils sont rassemblés dans le tableau V.

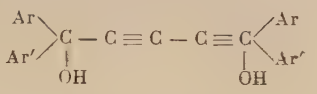
([45]) A. I. Zakharova, *J. Gen. Chem. URSS*, 1941, **11**, 939 ; *Chem. Abst.*, 1943, **37**, 355.

([46]) V. I. Nikitin, S. D. Savranskaya, *Zhür. Obshchei. Khim.*, 1953, **23**, 1146 ; *Chem. Abst.*, 1953, **47**, 12240.

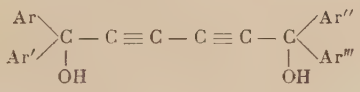
([47]) W. Chodkiewicz, P. Cadiot, A. Willemart, *Comptes Rendus*, 1955, **240**, 1554 ; 1903, **241**, 212.

Propriétés des glycols diacétyléniques. — PROPRIÉTÉS GÉNÉRALES. — Les glycols αα'-diacétyléniques sont des solides stables vis-à-vis de la chaleur. Ils sont facilement solubles dans l'alcool, l'éther, les carbures aromatiques, peu solubles dans l'essence, le cyclohexane, l'éther de pétrole. Ils se solvatent facilement, en particulier par le dioxanne et l'acétone, les produits solvatés sont moins solubles et cristallisent généralement mieux que les produits purs ; la désolvatation s'effectue aisément par chauffage sous vide entre 80° et 150°, suivant les cas. Certains glycols n'ont pu être obtenus purs à l'état cristallisé ; dans la plupart des cas, ce fait peut sans doute être attribué à l'existence d'un couple

TABLEAU VI



Ar	Ar'	Bande A (*) mμ	Bande A (*) ε 10⁻³	Bandes B (*) mμ	Bandes B (*) ε 10⁻³
C_6H_5 —	C_6H_5 —	221	40	247, 259	2
	C_6H_4 — C_6H_4	232	84	255, 269, 276	20
p.Br.C_6H_4 —	*p*.Br.C_6H_4 —	232	56	248. 254, 261, 276	2 à 8
C_6H_5 —	α.C_4H_3S —	234	2,4		



Ar	Ar'	Ar''	Ar'''	Bande A (*) mμ	Bande A (*) ε 10⁻³	Bandes B (*) mμ	Bandes B (*) ε 10⁻³
C_6H_5 —	C_6H_5 —	C_6H_4 — C_6H_4		228	52	252, 268, 276	10
p.$CH_3O.C_6H_4$ —	*p*.$CH_3O.C_6H_4$ —	C_6H_5 —	C_6H_5 —	223	39	263, 274, 282	4

(*) Mêmes notations que pour les alcools monoacétyléniques, tableau III, p. 224.

de diastéréoisomères, que nous n'avons pas cherché à séparer. Pour les purifier, nous avons utilisé la recristallisation de leur combinaison avec les solvants.

Spectres d'absorption. — Ils ont été déterminés à l'aide d'un spectrophotomètre-enregistreur Cary, en solution alcoolique. Ils présentent le même genre d'accidents que ceux des alcools monoacétyléniques (chap. premier, p. 224) bien qu'avec un coefficient d'absorption moléculaire plus élevé, et correspondant aux spectres des groupements aryles fixés sur les carbones alcooliques. Ils font également exception à la loi de Beer.

Les résultats d'études effectuées sur des glycols diacétyléniques ont déjà été publiés ([39]) ([48]) ([49]) ; en particulier, la courbe d'absorption du tétraphényl-1-1-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6 ([48]). Le tableau VI donne les résultats obtenus dans quelques cas.

Partie expérimentale.

Diacétylène H — C ≡ C — C ≡ C — H. — 1/100 de mole (0,85 cm³ ; 1,2 g) de dichlorobutyne et 5 cm³ de méthanol sont placés dans un ballon à trois tubulures de 100 cm³, muni d'une ampoule à brome, d'un réfrigérant, d'une agitation et d'un dispositif permettant un balayage par l'azote.

Le contenu du ballon étant porté à douce ébullition, 5 cm³ de solution concentrée de soude (36° B) sont introduits goutte à goutte, par l'ampoule à brome, en une dizaine de minutes. Il se produit alors un dégagement régulier de diacétylène qui traverse le réfrigérant et un tube desséchant rempli de chlorure de calcium, avant d'être introduit dans le récipient d'utilisation au moyen d'un tube plongeant. Un balayage, par un lent courant d'azote, en permet le transport quantitatif dans ce dernier récipient. Le contrôle du balayage est effectué grâce à deux petits compte-bulles, placés l'un à l'entrée, l'autre à la sortie du récipient d'utilisation.

Rdt p. 100 admis : 80 ([20]). Quantité obtenue : 8/1 000 mole.

Diphényl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1 $C_{17}H_{12}O$. — Le diacétylène préparé à partir de 2 cm³ (2,35/100 de mole) de dichlorobutyne est introduit dans un vase réactionnel refroidi à — 30°, contenant 2 g de potasse anhydre pulvérisée et 5 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre. A la fin de cette introduction, après abaissement de la température à — 80°, 1,8 g (1/100 de mole) de benzophénone, en solution dans 5 cm³ de tétrahydrofuranne est introduit goutte à goutte. L'agitation est encore maintenue 2 heures vers — 70°, — 80°. L'hydrolyse est effectuée par l'eau (5 à 10 cm³), elle est suivie des opérations habituelles de décantation, d'extraction à l'éther, lavage à l'eau,

---

([48]) J. B. Armitage, C. L. Cook, N. Entwistle, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Soc.*, 1952, 1998.

([49]) A. I. Lebedeva, T. A. Mishnina, R. P. Rys'Kina, *Zhür. Obshchei Khim.*, 1953, 23, 764 ; *Chem. Abst.*, 1954, 4425.

neutralisation par le gaz carbonique, séchage et évaporation du solvant sous vide, à température ambiante. Au cours de cette dernière opération, le mélange rougit fortement. Pour chasser les dernières traces de tétrahydrofuranne, il est bon de reprendre par un peu de tétrachlorure de carbone, puis de le laisser s'évaporer. Le résidu brun solide ainsi obtenu recristallise difficilement dans l'éther de pétrole (extraction avec 4 ou 5 recyclages de 10 cm³ d'éther de pétrole). Solide blanc : Poids = 1,85 g. Rdt p. 100 = 80. F = 58° (F = 55°-56°) ([25]). Dérivé mercurique : F = 194° avec décomposition.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 87,93 ; H, 5,38. — Tr. : C, 87,76 ; H, 5,18.

Notes. — La recristallisation d'une quantité plus importante de produit est facilitée par l'emploi d'un appareil à extraction et cristallisation continues. Le diphényl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1 et la benzophénone forment un composé, vraisemblablement d'addition, fondant à 72°.

Biphénylène-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1 $C_{17}H_{10}O$. — Mode opératoire analogue au précédent : diacétylène préparé à partir de 8,5 cm³ (1/10 de mole) de dichlorobutyne. Vase réactionnel à — 80°, contenant 10 g de potasse anhydre et 30 cm³ de tétrahydrofuranne. Fluorénone 10 g (5,5/100 de mole) en solution dans 20 cm³ de tétrahydrofuranne. Réaction maintenue avec agitation 3 heures à — 80°. Après évaporisation du solvant, le produit, repris par le chloroforme, cristallise solvaté : Poids = 12,5 g. Zone de fusion = 50°-70° (désolvatation et décomposition). Dérivé mercurique : F = vers 260° avec décomposition.

Di p.méthoxyphényl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1 $C_{19}H_{16}O_3$. — Diacétylène préparé à partir de 4 cm³ (4,7/100 de mole) de dichlorobutyne. Vase réactionnel à — 40°, contenant 5 g de potasse anhydre et 20 cm³ de tétrahydrofuranne. La *p.p'*-diméthoxybenzophénone, 6,72 g (0,028 mole) est additionnée sous forme de poudre fine. Réaction maintenue 12 heures avec agitation, vers — 40° (la réaction est lente sans doute en raison de la faible solubilité de la diméthoxybenzophénone à basse température). Après évaporation du solvant, résidu incristallisable, sur lequel le dosage de la fonction acétylénique vrai donne un résultat de 101 p. 100. Dérivé mercurique : F = vers 190°, avec décomposition.

p.nitrophényl-1 phényl-1 pentadiyne-2-4 ol-1 $C_{17}H_{11}O_3N$. — Diacétylène préparé à partir de 2,5 cm³ (3/100 de mole) de dichlorobutyne. Vase réactionnel à — 80°, contenant 2,5 g de potasse anhydre et 15 cm³ de tétrahydrofuranne. *p.*nitrobenzophénone, 2,5 g (1/100 de mole), introduite sous forme de poudre fine. Réaction maintenue avec agitation 2 heures vers — 75°. Après évaporation du solvant, le produit, repris par le tétrachlorure de carbone, cristallise. Traitement à chaud par du tétrachlorure de carbone (2 fois) pour éliminer la cétone non transformée, l'alcool y est peu soluble et reste sur le filtre : Poids = 1,85 g. Rdt p. 100 = 67. F = 164°. Dérivé mercurique : F = vers 230°, avec décomposition.

Dosage de la fonction acétylénique vraie = 102 p. 100.

Tétraphényl-1-1-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6 $C_{30}H_{22}O_2$. — Le diacétylène préparé à partir de 0,85 cm³ (1/100 de mole) de dichlorobutyne est introduit à température ambiante dans un ballon contenant 1,8 g (1/100 de mole) de benzophénone, 3 g de potasse anhydre et 10 cm³ de tétrahydrofuranne. Le mélange réactionnel s'épaissit assez rapidement. Après un balayage de 1 heure par un lent courant d'azote, l'hydrolyse habituelle est effectuée, comme précédemment. Après évaporation du solvant, le glycol cristallise; il est recristallisé dans le mélange essence (100°-115°)-benzène (en proportions variables, suivant la nature de l'essence utilisée). Petites aiguilles blanches : Poids = 1,5 g. Rdt p. 100 = 74. F = 147° (F = 140°-141° ([25]) ([32])).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 87,00 ; H, 5,31. — Tr. : C, 87,10 ; H, 5,30.

Solvatation. — 2 moles d'acétone par mole de glycol ; 2 moles de dioxanne par mole de glycol.

Di biphénylène-1-1-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6 $C_{36}H_{18}O_2$. — Mode opératoire analogue au précédent : diacétylène préparé à partir de 0,85 cm³ (1/100 de mole) de dichlorobutyne. Réaction à température ambiante sur 1,8 g (1/100 de mole) de fluorénone, 3 g de potasse, 10 cm³ de tétrahydrofuranne. Après évaporation du solvant, huile épaisse qui, reprise par un peu d'alcool, cristallise. Poids = 1,75 g. F = 266°. Recristallisation dans le lactate d'éthyle (17 cm³) ; petits cristaux blancs : Poids = 1,32 g. Rdt p. 100 = 65. F = 267°-268° (F = 257° ([33])).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 87,37 ; H, 4,85. — Tr. : C, 87,42 ; H, 4,41.

Solvatation. — 1/2 mole de dioxanne par mole de glycol.

Tétra p.bromophényl-1-1-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6 $C_{30}H_{18}O_2Br_4$. — Diacétylène préparé à partir de 0,85 cm³ (1/100 de mole) de dichlorobutyne. Réaction à température ambiante sur 3,4 g (1/100 de mole) de di *p.p'*.bromobenzophénone, 3 g de potasse, 12 cm³ de tétrahydrofuranne. Après évaporation du solvant, masse pâteuse qui, reprise par le benzène, cristallise. Recristallisation dans 8 cm³ de benzène, solide blanc solvaté : Poids = 2,75 g. Rdt p. 100 = 62. F = pâteuse vers 95°-100° (désolvatation) puis resolidification F = 204°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 49,32 ; H, 2,46. — Tr. : C, 49,39 ; H, 2,36.

Solvatation. — 2 moles de benzène par mole de glycol.

Di α-thiényl-1-6 diphényl-1-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6 $C_{26}H_{18}O_2S_2$. — Réaction effectuée à froid, la benzothiénone étant sensible à la potasse. Le diacétylène préparé à partir de 12,2 cm³ (1,45/10 de mole) de dichlorobutyne est introduit dans le ballon réactionnel refroidi à — 15°-18°, contenant 18 g de potasse anhydre et 20 cm³ de tétrahydrofuranne. La benzothiénone, 10 g (0,053 mole), est introduite goutte à goutte en solution dans 15 cm³ de tétrahydrofuranne. Le ballon réactionnel est ensuite laissé une dizaine d'heures au frigidaire, avant l'hydrolyse habituelle. Après

évaporation du solvant, résidu visqueux, brunâtre, qui cristallise par trituration avec le mélange benzène-essence. Recristallisation dans le mélange benzène-essence (en proportions variables suivant la nature de l'essence), avec éventuellement un peu de noir décolorant ; solide blanc : Poids = 7,6 g. Rdt p. 100 = 67. F = 161°-162° ([50]).

Anal. : Calc. p. 100 : C, 73,35 ; H, 4,23. — Tr. : C, 73,57 ; H, 4,51.

Tétra (*p.méthoxyphényl*)-*1-1-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6* $C_{34}H_{30}O_6$ — Diacétylène préparé à partir de 0,85 cm³ (1/100 de mole) de dichlorobutyne. Réaction à température ambiante sur 2,4 g (1/100 de mole) de *p p'*.diméthoxybenzophénone, 3 g de potasse anhydre, 10 cm³ de tétrahydrofuranne. Après évaporation du solvant, huile visqueuse, jaunâtre, qui se vitrifie et, qui reprise par le méthanol, cristallise. Recristallisation dans 8 à 10 cm³ de méthanol, solide blanc solvaté : Poids = 2 g. Rdt p. 100 = 63. F = avec désolvatation vers 60°-80°, sans resolidification (F = 133° ([42])).

Solvatation. — 2 moles de méthanol par mole de glycol ; 1 mole de dioxanne par mole de glycol. Le produit n'a pu être obtenu cristallisé non solvaté.

Anal. : sur le produit solvaté par le méthanol : Calc. p. 100 : C, 72,24 ; H, 6,35. — Tr. : C, 72,23 ; H, 5,89.

Le produit solvaté précédent, porté à l'ébullition dans le méthanol, quelques minutes, en présence de noir acticarbone 2 SA, fournit une substance : F = 142°, non solvatée, ayant la composition du glycol diacétylénique attendu :

Analyse pour $C_{34}H_{30}O_6$: Calc. p. 100 : C, 76,40 ; H, 5,63. — Tr. : C, 76,49 ; H, 5,91.

Di (*p.bromophényl*)-*1-6 diphényl-1-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6* $C_{30}H_{20}O_2Br_2$. — Diacétylène préparé à partir de 0,85 cm³ (1/100 de mole) de dichlorobutyne. Réaction à température ambiante sur 2,6 g (1/100 de mole) de *p*.bromobenzophénone, 3 g de potasse anhydre et 10 cm³ de tétrahydrofuranne. Après évaporation du solvant, huile très visqueuse, qui cristallise par reprise avec l'essence additionnée d'un peu de dioxanne. Recristallisation par le mélange essence-benzène, additionné d'un peu de dioxanne ; solide blanc : Poids = 1,95 g. Rdt p. 100 = 52. F = pâteuse vers 70°-90° (désolvatation) sans resolidification.

Solvatation. — 2 moles de dioxanne par mole de glycol.

Di *β-naphtyl-1-6 diphényl-1-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6* $C_{38}H_{26}O_2$. — Diacétylène préparé à partir de 0,85 cm³ (1/100 de mole) de dichlorobutyne. Réaction à température ambiante sur 2,3 g (1/100 de mole) de β.naphtylphényl cétone, 3 g de potasse anhydre, 10 cm³ de tétrahydrofuranne.

([50]) P. Cadiot, B. Rutimeyer, A. Willemart, *Comptes Rendus*, 1950, 231, 656.

Après évaporation du solvant, produit solide surfondu ; abandonné en présence d'essence contenant un peu de dioxanne : cristallisation lente. Recristallisation lente de ce produit solvaté dans le mélange benzène-essence additionné d'un peu de dixoanne ; solide blanc : Poids = 1,2 g. Rdt p. 100 = 35. F = pâteuse vers 120°-130° (désolvatation), sans resolidification.

Biphénylène-1-1 diphényl-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-5 $C_{30}H_{20}O_2$. — *a*) Condensation par la potasse dans le tétrahydrofuranne : sur 0,25 g (1,25/1 000 de mole) de fluorénone et 0,29 g (1,25/1 000 de mole) de diphényl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1, en présence de 0,8 g de potasse anhydre, 2 cm³ de tétrahydrofuranne, à — 10°, pendant 1 heure. Hydrolyse habituelle. Recristallisation dans l'essence renfermant 20 p. 100 de dioxanne. Produit désolvaté : Poids = 0,35 g. Rdt p. 100 = 68. F = 152°. Cette condensation ne paraît plus se faire à — 20°.

b) Condensation par l'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide : l'amidure de potassium est très rapidement préparé par attaque de 1 g de potassium par 10 cm³ d'ammoniac liquide en présence d'une trace de nitrate ferrique. 1,8 g (1/100 de mole) de fluorénone et 2,32 g (1/100 de mole) de diphényl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1 en solution dans 10 cm³ de tétrahydrofuranne sont ensuite introduits goutte à goutte. La réaction dure 1 heure à — 60°. Traitement au chlorure d'ammonium, évaporation de l'ammoniac et hydrolyse : solide cristallisable. Recristallisation dans le mélange essence-benzène (en proportions variables suivant la nature de l'essence) : Poids = 3,7 g. Rdt p. 100 = 90. F = 152°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 87,35 ; H, 4,88. — Tr. : C, 87,40 ; H, 5,04.

Di (p.méthoxyphényl)-1-1 diphényl-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-5 $C_{32}H_{26}O_2$. — Condensation par l'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide : amidure de potassium préparé comme précédemment au moyen de 0,5 g de potassium dans 10 cm³ d'ammoniac liquide. Réaction sur 0,72 g (4/1 000 de mole) de benzophénone et 4/1 000 de mole de di *p* méthoxyphényl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1 (produit brut précédemment décrit p. 237) en solution dans 10 cm³ de tétrahydrofuranne. Durée : 1 heure vers — 80°. Produit surfondu, cristallisant par reprise du tétrachlorure de carbone. Recristallisation dans le mélange benzène-essence, éventuellement en présence de noir décolorant ; produit pulvérulent blanc : Poids = 0,95 g. Rdt p. 100 = 50. F = 168°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 81,01 ; H, 5,49. — Tr. : C, 81,02 ; H, 5,65.

α-thiényl-1 triphényl-1-1-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-5 $C_{28}H_{20}O_2S$. — Condensation par la potasse dans le tétrahydrofuranne sur 0,46 (2/1 000 de mole) de diphényl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1 et 0,37 g (2/1 000 de mole) de benzothiénone, 0,8 g de potasse et 2 cm³ de tétrahydrofuranne, à — 10°, pendant 2 heures. Recristallisation dans le mélange dioxanne (2 cm³)-essence (8 cm³). Produit désolvaté. Poids = 0,6 g. Rdt p. 100 = 70. F = 150°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 80,00 ; H, 4,76. — Tr. : C, 79,97 ; H, 4,76.

Solvatation. — 1 mole de dioxanne par mole de glycol.

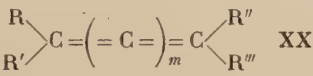
β-naphtyl-1 triphényl 1-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6 $C_{34}H_{24}O_2$. — Condensation par l'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide : amidure de potassium préparé comme précédemment au moyen de 1 g de potassium dans 15 cm³ d'ammoniac liquide. Réaction sur 2,32 g (1/100 de mole) de diphényl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1 et 2,3 g (1/100 de mole) de β-naphtylphényl cétone en solution dans 15 cm³ de tétrahydrofuranne. Durée 1 h 1/2 à — 50°. Produit surfondu, cristallisant par reprise à l'essence renfermant un peu de dioxanne. Recristallisation dans le mélange benzène-essence, contenant un peu de dioxanne : solide blanc solvaté : Poids = 5,02 g. Rdt p. 100 = 78. F = pâteuse vers 80°-100° (désolvatation) sans resolidification.

Solvatation. — 2 moles de dioxanne par mole de glycol.

CHAPITRE III

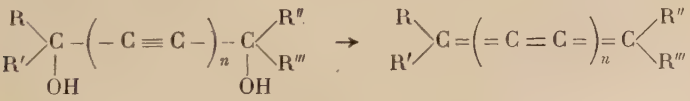
Hexapentaènes.

Généralités. — Les composés (XX) connus sous le nom de « cumulènes » possèdent une chaîne d'atomes de carbone reliés entre eux uniquement par des doubles liaisons (doubles liaisons cumulées) ; ils peuvent être représentés par la formule générale :



XX

Seuls des cumulènes possédant un nombre impair de doubles liaisons ($m = 2, 4, 6, 8$) sont actuellement connus (exception faite des allènes $m = 1$). Les quatre substituants R, R′, R″, R‴ sont généralement aromatiques, ce n'est que récemment que des cumulènes aliphatiques ou partiellement aliphatiques ont été décrits. Une méthode générale de préparation de ces composés (XXI) consiste à effectuer la réduction d'un glycol mono- ou polyacétylénique (XXII) par un agent approprié suivant le schéma :



XXII XXI

En 1938, R. Kuhn et K. Wallenfels [33] ont obtenu les deux premiers représentants de la classe des hexapentaènes ($n = 2$) en traitant les tétraaryl-1-1-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6 correspondants en solution dans la pyridine par le diiodure de phosphore, avec de très faibles rendements (quelques pour cent). La même année ces auteurs [34] ont pu

réaliser cette transformation avec des rendements presque quantitatifs en utilisant l'acétate chromeux en suspension dans l'éther anhydre saturé d'acide chlorhydrique ; en 1940, R. Kuhn et K. Platzer ([42]) l'ont généralisée. F. Bohlmann et K. Kieslich ([26]) ([51]) ont appliqué une méthode analogue de préparation (utilisant l'action du tribromure de phosphore dans la pyridine suivie d'une déshalogénation par le zinc en poudre) à l'obtention d'hexapentaènes aliphatiques ou partiellement aliphatiques dont certains dissymétriques. Récemment, R. Kuhn et H. Krausch ([52]) ont montré que le chlorure stanneux, employé dans diverses conditions, constituait un très bon agent de réduction pour cette transformation. Enfin, Zakharova ([53]) signale avoir obtenu avec de très faibles rendements le diméthyl-3-8 décapentaène-3-4-5-6-7 comme produit accessoire de l'action du méthanol sur le méthyl-3 pentène-2 yne-4 ; la structure n'en semble toutefois pas établie d'une manière indiscutable. Au total, une douzaine d'hexapentaènes ont été ainsi préparés. Les molécules portant quatre substituants aromatiques sont généralement beaucoup plus stables que celles qui renferment même partiellement des substituants aliphatiques. Ces dernières sont généralement obtenues avec de faibles rendements et certaines n'ont pu être caractérisées que par leur spectre d'absorption. Les auteurs précédents n'ont pas manqué d'effectuer la détermination des spectres d'absorption ultraviolet ([26]) ([33]) ([34]) ([42]) ([51]) et infrarouge ([54]) des hexapentaènes. M. Wolfson ([55]) a déterminé la structure exacte du tétraphényl-1-1-6-6 hexapentaène au moyen de la diffraction des rayons X. Certains auteurs ([56]) ([57]) ([58]) ont étudié les cumulènes du point de vue de la chimie théorique ; ils ont, en particulier, déterminé par le calcul les indices de liaison et de valence des molécules non substituées et en ont tiré quelques conclusions quant à leur structure et à leur réactivité.

Enfin, les hexapentaènes (XXI) (où au moins R et R″ sont différents de R′ et R‴) devraient présenter une isomérie du type cis-trans. Une telle isomérie n'a jamais pu jusqu'à présent être mise en évidence ; une explication théorique ([57]) en a été fournie et repose sur le fait que les liaisons de la chaîne centrale possèdent un caractère de liaison partiellement triple ; celle-ci présente alors un certain degré de symétrie axiale de la distribution du nuage d'électrons π. Une séparation partielle des

---

([51]) F. Bohlmann, K. Kieslich, *Ber. Chem. Gesells.*, 1954, **87**, 1363.

([52]) R. Kuhn, H. Krausch, *Ber. Chem. Gesells.*, 1955, **88**, 309.

([53]) A. I. Zakharova, *Sci. Rep. Leningrad Etat Univ.*, 1936, **2**, 162 ; *Zent.*, 1936, **4**, 216.

([54]) R. Kuhn, W. Ottig, *Ber. Chem. Gessells.*, 1954, **87**, 611.

([55]) M. M. Woolfson, *Acta crystallographica*, 1953, **6**, 838.

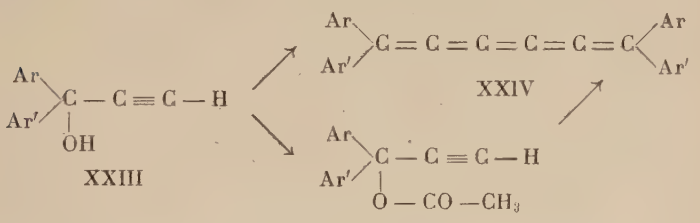
([56]) B. Pullman, A. Pullman, Les théories de la Chimie organique, Masson éd., 1952.

([57]) B. Pullmann, G. Berthier, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, 145.

([58]) F. Seel, *Z. Phys. Chem.*, 1943, **53**, 103.

deux isomères cis-trans du di (nitro-2 biphénylène)-1-1 butatriène a toutefois été effectuée par R. Kuhn et K. L. Scholler ([59]); ces auteurs ont constaté la facile transformation spontanée de ces deux isomères l'un dans l'autre.

Nouvelle méthode de préparation des hexapentaènes. — ***Principe.*** — La nouvelle méthode de préparation d'hexapentaènes utilise, comme produit de départ, un diaryl-1-1 propyne-2 ol-1 (XXIII). Cet alcool acétylénique, traité en solution éthérée en présence de potasse anhydre par de l'anhydride acétique, conduit, en effet, par un curieux mécanisme de doublement et de déshydratation simultanés, au tétraaryl-1-1-6-6 hexapentaène correspondant (XXIV) :



Il se forme, d'ailleurs, concurremment, l'acétate (XXV) de l'alcool acétylénique. Signalons, dès maintenant, que l'étude de la réaction nous a conduit à admettre que l'acétate (XXV) est un terme intermédiaire, puisque suivant les conditions opératoires, l'évolution du système peut être arrêtée à ce stade, et qu'il est possible ultérieurement de transformer l'acétate en « cumulène » correspondant.

Etude de la réaction. — Nous avons étudié systématiquement les principaux facteurs de la réaction, à savoir : *a*) la nature de l'alcool acétylénique ; *b*) la température ; *c*) la dilution ; *d*) le réactif basique ; *e*) le réactif acide.

Les effets de ces facteurs sont comparables, que la préparation du « cumulène » soit effectuée à partir de l'alcool (XXIII), ou de l'acétate (XXV) ; nous examinerons donc ces deux possibilités lors de l'étude de chacun des cinq facteurs précédents.

Nature de l'alcool acétylénique. — Il était logique d'étudier l'influence de la nature des radicaux Ar et Ar' de l'alcool (XXIII) sur sa transformation éventuelle en hexapentaène.

([59]) R. Kuhn, K. L. Scholler, *Ber. Chem. Gesells.*, 1954, 87, 598.

Il est apparu assez rapidement que cette transformation exige la présence de deux substituants aromatiques; en particulier les radicaux phényle, biphénylène, *p*.bromophényle, *p*.méthoxyphényle, *p*.nitrophényle, α-naphtyle, β-naphtyle ont été essayés avec succès. L'un de ceux-ci peut d'ailleurs être remplacé par certains radicaux hétérocycliques (α-furyle, α-thiényle) dont le caractère aromatique n'est plus à démontrer.

Le remplacement de l'un des radicaux par un atome d'hydrogène (phényl-1 propyne-2 ol-1), par un radical aliphatique (phényl-2 butyne-3 ol-2), ou par un radical cyclanique (phényl-1 cyclohexyl-1 propyne-2 ol-1) semble éliminer toute possibilité de formation de « cumulène » (*).

Nous avons également essayé sans succès le cas d'alcools acétyléniques comportant, en α du groupe hydroxyle, un atome de carbone tertiaire (structure non déshydratable) tels que le diméthyl-2-2 phényl-3 pentyne-4 ol-3 et le tétraphényl-1-1-1-2 butyne-3 ol-2 (*).

Nous avons aussi envisagé le cas d'alcools présentant en α de la fonction hydroxyle, un groupement non saturé, tels que le diphényl-1-3 pentène-1 yne-4 ol-3 et le diphényl-1-3 pentadiyne-1-4 ol-3, estimant que la présence d'une double ou d'une triple liaison à cet endroit de la molécule pourrait avoir une influence semblable à celle d'un radical aromatique. Nous n'avons obtenu, dans ce cas, que des résines noirâtres ; il est vrai que ces alcools sont sensibles à la potasse.

Si, d'une façon générale, la présence de deux radicaux aromatiques est nécessaire pour que la réaction puisse s'effectuer, les rendements en « cumulènes » peuvent varier parfois considérablement suivant la nature des substituants fixés en para sur les radicaux. Seuls les substituants de caractère électromère, quel que soit leur signe (méthoxy, nitro...) exercent une influence considérable, qui se traduit toujours par une diminution du rendement, allant parfois presque jusqu'à la suppression de la réaction.

La formation de l'acétate (XXV) semble être une réaction plus générale que celle des « cumulènes », elle reste possible avec des substituants aliphatiques. Toutefois, elle est aussi fortement influencée par la présence de substituants électromères en para des groupes aryles. Mais alors que des substituants négatifs — E (méthoxy...) sont défavorables et conduisent à une formation importante de résine noirâtre, les substituants positifs + E (nitro...) favorisent la formation de l'acétate, à tel

(*) Au cours de ces essais, il apparaît parfois des colorations jaunâtres. Des cumulènes partiellement substitués par des radicaux aliphatiques peuvent être responsables de celles-ci [26] [51] [52] aussi bien que les produits de décomposition des alcools acétyléniques mis en œuvre. Ces traces de produit n'ont pas pu être utilement séparées.

point qu'il constitue parfois le seul produit réactionnel, quelles que soient les conditions employées.

La même remarque s'applique à la préparation des « cumulènes » à partir des acétates au lieu des alcools : ainsi les acétates du diphényl-1-1 propyne-2 ol-1 et du *p*.bromophényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1 donnent aisément les « cumulènes » attendus avec de bons rendements (supérieurs à 50 p. 100), alors que l'acétate du *p*.nitrophényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1 peut être récupéré presque inchangé.

Enfin, la réaction de formation des « cumulènes » paraît sensible à l'empêchement stérique ; si l'on s'en tient à la comparaison des deux alcools suivants : l'α-naphtyl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1 et le β-naphtyl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1. L'isomère β, le moins encombré, conduit facilement à la formation de « cumulène », alors que l'isomère α ne le donne qu'à l'état de traces. Cet empêchement stérique peut être constaté dans l'étude des spectres des hexapentaènes correspondants ; il doit, en effet, entraîner une non-planéité accrue de la molécule, donc une diminution de l'énergie de résonance se traduisant par un effet hypsochrome, ce que montrent les chiffres suivants :

	λ max mμ	Rdt p. 100
Di β-naphtyl-1-6 diphényl-1-6 hexapentaène . .	510	34
Tétraphényl-1-1-6-6 hexapentaène	488 (33)	60
Di α-naphtyl-1-6 diphényl-1-6 hexapentaène . .	472	traces

C'est afin d'éviter cet effet stérique que nous n'avons utilisé que des cétones aromatiques uniquement para substituées, comme matière de départ.

Température. — La formation des « cumulènes » est sensible à l'influence de la température. Une étude effectuée sur le diphényl-1-1 propyne-2 ol-1 (*) a montré qu'il était préférable d'opérer vers 0° (bain de glace). Un abaissement de température se traduit par une diminution du rendement et un blocage de la réaction au stade de l'acétate, ainsi qu'il ressort des chiffres suivants (*) (potasse 15, éther 1, note ci-dessous).

Température du bain . . .	vers — 15°	vers — 10°	vers 0°
Rdt p. 100 en cumulène. .	3	8,5	76
Rdt p. 100 en acétate . .	39	49	—

(*) Tous les essais effectués pour l'étude de la réaction ont porté sur 1/100 de mole de diphényl-1-1 propyne-2 ol-1, selon un mode opératoire analogue à celui décrit page 260. Lors de chaque série de mesures, les quantités de potasse et d'éther sont indiquées respectivement en moles et en litres par mole d'alcool acétylénique. Les rendements sont donnés : en « cumulène » brut après lavage à l'éther et au méthanol, en acétate brut après évaporation de la solution éthérée, reprise à l'alcool éthylique et essorage ; F brut : 77° à 80° (F pur : 81°).

De semblables conclusions ont été obtenues lors de l'étude de la transformation à partir de l'acétate du diphényl-1-1 propyne-2 ol-1 (*) (potasse 12,5, éther 1,25, voir note ci-dessous) :

Température du bain	— 15°	0°
Rdt p. 100 en cumulène	2	44,5
Acétate p. 100 retrouvé	70	—

Dilution. — Tous les autres facteurs restant les mêmes, la dilution provoque une diminution du rendement en cumulène ; elle favorise, par contre, la formation de l'acétate. Ainsi, dans le cas du diphényl-1-1 pro-

Tableau VII

Alcool de départ Ar, Ar′, C — C ≡ C — H, OH		Milieu concentré		Milieu dilué		
Ar	Ar′	Ether l/mole alcool	Cumulène Recrist. Rdt p. 100	Ether l/mole alcool	Acétate Rdt p. 100 (*)	Cumulène brut Rdt p. 100
C_6H_5 —	C_6H_5 —	1	69	3	40	18
p.Br.C_6H_4 —	C_6H_5 —	0,6	69	6	54	5
p.Br.C_6H_4 —	*p*.Br.C_6H_4 —	1,2	47	8	59	6
C_6H_4 — C_6H_4		0,85	13	4	50	traces
β.$C_{10}H_7$ —	C_6H_5 —	1	34	4	44	traces

(*) Après une seule cristallisation.

pyne-2 ol-1, les rendements suivants ont été obtenus (potasse 15, note p. 245) :

Litres éther / Mole d'alcool acétylénique	1	2	4	6
Rdt p. 100 en cumulène . . .	75	67	31,5	22,5

Des résultats analogues sont obtenus à partir de l'acétate (potasse 12,5, note ci-dessous).

Litres éther / Mole d'acétate	1,25	2,5	6,5	10,5
Rdt p. 100 en cumulène .	44,5	35	16	10,5
Acétate p. 100 retrouvé . .	—	—	40	54

(*) Tous les essais effectués pour l'étude de la réaction ont porté sur 4/1 000 de mole d'acétate du diphényl-1-1 propyne-2 ol-1 et ont été conduits d'une manière analogue à celle de la note précédente, p. 245.

Une étude générale nous a permis de constater qu'une quantité d'éther de l'ordre de 1 litre par molécule d'alcool acétylénique était convenable pour la préparation d'un « cumulène », le mélange réactionnel est alors très pâteux. Par contre, une quantité d'éther de l'ordre de 5 litres conduit principalement à la formation d'un acétate, le mélange réactionnel est alors bien fluide.

Quelques-uns des résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau VII.

Réactif basique. — Nous avons constaté, dans le cas du diphényl-1-1 propyne-2 ol-1, que la formation du « cumulène » et de l'acétate est fonction de la quantité de potasse anhydre mise en œuvre. Le rendement maximum en « cumulène » est obtenu pour environ 15 moles de potasse par mole d'alcool acétylénique ; tandis que celui en acétate n'exige que de l'ordre de 3 moles de ce réactif.

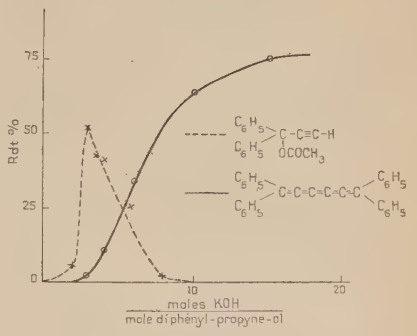


Fig. 2 (éther 1, note p. 245).

Ces résultats sont portés figure 2. De l'examen des courbes, il ressort que l'acétate doit être le produit primaire de la réaction, le cumulène le produit ultime ; ce dernier, en effet, ne commence à se former qu'après la disparition de l'acétate.

Si l'acétate est utilisé comme produit de départ, le rendement en cumulène augmente également avec la quantité relative de potasse ; les chiffres suivants ont été obtenus (éther 2,5, note p. 246) :

Moles KOH / Mole acétate	2	4	12,5	25
Rdt p. 100 en cumulène	13	20	35	58
Acétate p. 100 retrouvé	61	50	—	—

Nous avons essayé de remplacer la potasse (dont la qualité est celle décrite chap. premier, p. 221), par la soude anhydre : dans ces conditions, le cumulène n'est obtenu qu'à l'état de traces, tandis que l'acétate se forme avec de bons rendements, indépendants, dans une certaine mesure, de la dilution et de la quantité de soude :

Moles NaOH / Mole d'alcool acétylénique	5	10	15	20
Litres éther / Mole d'alcool acétylénique	0,5	1	2	2
Rdt p. 100 en acétate	47	70	72	50

La baryte, la chaux et les oxydes correspondants n'ont permis aucune transformation, l'alcool mis en réaction pouvant être récupéré intégralement. Il est possible de penser que les alcoolates métalliques, qui constituent la forme sous laquelle les alcools acétyléniques entrent en réaction, ne se produisent pas ou se produisent difficilement avec les bases alcalino-terreuses.

Une seule base organique, la pyridine, a été essayée, mais sans succès.

D'une façon générale, nous avons adopté la proportion de 15 moles de potasse anhydre par mole d'alcool acétylénique.

Réactif acide. — L'anhydride acétique est le réactif dont l'emploi est le plus commode. D'autres produits sont capables d'effectuer aussi cette transformation, avec des rendements variables ; nous avons essayé : le chlorure d'acétyle, le chlorure de benzoyle, l'anhydride benzoïque et même le cétène. Par contre, les acides acétique et benzoïque se sont montrés inefficaces, l'alcool acétylénique mis en réaction ayant pu être récupéré intégralement.

Il semble donc nécessaire d'utiliser un réactif d'acidylation puissant — chlorure ou anhydride — capable d'effectuer la synthèse intermédiaire d'un ester de l'alcool acétylénique, à froid, par réaction sur son alcoolate de potassium.

Nous avons généralement employé l'anhydride acétique à raison de 2,5 à 3,5 moles par mole d'alcool acétylénique.

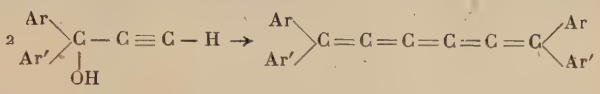
Conclusions. — La formation d'acétate (XXV) n'est pas une réaction secondaire, mais constitue une étape intermédiaire obligatoire de cette synthèse d'hexapentaènes à partir d'alcools α-acétyléniques (XXIII).

Pour obtenir le « cumulène » il y a intérêt à opérer vers 0°, en milieu peu dilué (1 litre d'éther par mole d'alcool) avec un rapport moléculaire élevé en potasse (15 moles par mole d'alcool). Pour s'arrêter au stade de l'acétate, il faut opérer à basse température (— 15°), avec une forte dilution (5 litres d'éther par mole d'alcool), et un faible rapport moléculaire de potasse (4 moles par mole d'alcool) ou mieux encore remplacer la potasse par la soude ; l'emploi simultané de toutes ces différentes conditions n'est cependant pas indispensable.

Nous proposons le mode opératoire suivant : dans un récipient réactionnel, refroidi dans un bain de glace, et muni d'un bon agitateur, sont placés 1/100 de mole d'un alcool acétylénique, 9 g (15/100 de mole) de potasse, 10 cm^3 (1 l/mole) d'éther anhydre. Le mélange d'anhydride acétique 3,5 cm^3 (dans 3 cm^3 d'éther anhydre) est introduit goutte à goutte en 10 minutes ; l'agitation est ensuite maintenue 15 minutes encore. Dès les premières gouttes, le milieu réactionnel se colore L'hydrolyse est effectuée par addition de 10 à 20 cm^3 d'eau ; le cumulène brut, insoluble dans l'eau et l'éther, est séparé par simple essorage. Si, de cette façon, tout l'alcool n'est pas transformé, il est possible, après séparation du « cumulène » et séchage de la solution éthérée, de recycler celle-ci ; un second recyclage semble inutile.

Par cette méthode, nous avons préparé les cumulènes symétriques groupés dans le tableau VIII :

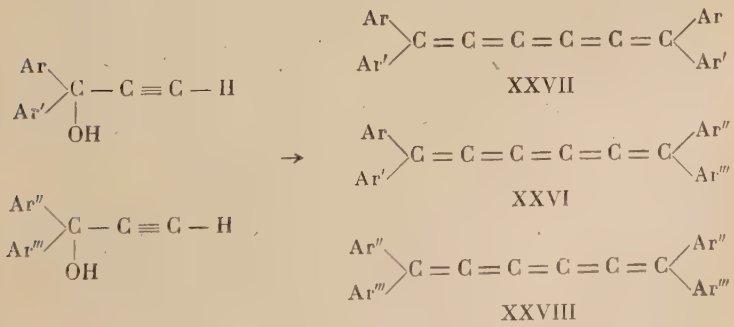
TABLEAU VIII



	Ar	Ar'	Rdt p. 100 en cumulène recristallisé	λ max. Bande visible mμ
1	C_6H_5 —	C_6H_5 —	60	488
2	C_6H_4 —	C_6H_4	13 (*)	542
3	*p*.Br C_6H_4 —	C_6H_5 —	69	495
4	*p*.Br.C_6H_4 —	*p*.Br.C_6H_4 —	47	507
5	*p*.CH_3O.C_6H_4 —	*p*.CH_3O.C_6H_4 —	10	517
6	*p*.NO_2.C_6H_4 —	C_6H_5 —	(**)	517
7	β.$C_{10}H_7$ —	C_6H_5 —	34	510
8	α.$C_{10}H_7$ —	C_6H_5 —	(**)	472
9	β.$C_{10}H_7$ —	*p*.CH_3O.C_6H_4 —	20	525
10	α.C_4H_3S —	C_6H_5 —	(***)	525
11	α.C_4H_3O —	C_6H_5 —	(**)	525
12	*p*.NO_2 C_6H_4 —	*p*.CH_3O.C_6H_4 —	11	555

(*) Pertes importantes à la recristallisation.
(**) Produits obtenus seulement en traces.
(***) Produit instable n'ayant pu être recristallisé pur.

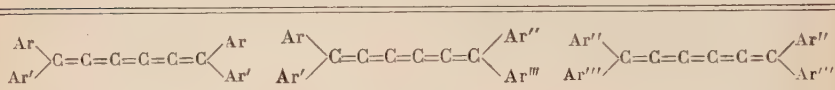
Application à la préparation d'hexapentaènes dissymétriques. — La méthode précédente permet également l'obtention d'hexapentaènes dissymétriques (XXVI), dont aucun type n'a encore été décrit. En effet, en faisant la réaction sur un mélange de deux alcools acétyléniques différents, trois cumulènes peuvent se former, deux symétriques (XXVII), (XXVIII) et un dissymétrique (XXVI) :



Ces trois cumulènes peuvent généralement être séparés par chromatographie ; comme ils sont faiblement adsorbés, il sera nécessaire d'utiliser des alumines de force I ou II selon Brookmann, et des solvants peu éluants : tétrachlorure de carbone, benzène, chloroforme, qui comptent heureusement parmi les meilleurs solvants des « cumulènes ». Ces derniers subissent souvent une certaine décomposition lors de séparations un peu longues, avec formation de produits bruns restant accrochés sur la colonne d'alumine.

Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau IX :

TABLEAU IX



1er symétrique — dissymétrique — 2e symétrique

	Ar	Ar'	Ar''	Ar'''	Rendement p. 100 (*) 1re sym.	Diss.	2e sym.
1	C_6H_5 —	C_6H_5 —	C_6H_4 — C_6H_4			(**)	(**)
2	C_6H_5 —	C_6H_5 —	β.$C_{10}H_7$ —	C_6H_5 —	6,5	9	7,5
3	p.Br.C_6H_4 —	C_6H_5 —	β.$C_{10}H_7$ —	p.CH_3O.C_6H_4 —	6,5	15	3,2
4	C_6H_5 —	C_6H_5 —	p.CH_3O.C_6H_4 —	p.CH_3O.C_6H_4 —	12	12	2,5
5	p.Br.C_6H_4 —	C_6H_5 —	p.CH_3O.C_6H_4 —	p.CH_3O.C_6H_4 —	10	13	2
6	p.NO_2.C_6H_4 —	C_6H_5 —	p.CH_3O.C_6H_4 —	p.CH_3O C_6H_4 —	0	22,5	2
7	p.NO_2.C_6H_4 —	C_6H_5 —	β.$C_{10}H_7$ —	p.CH_3O.C_6H_4 —	(**)	9,5	1
8	C_6H_5 —	C_6H_5 —	p.NO_2.C_6H_4 —	C_6H_5 —	7	17	(**)

(*) Lors de la séparation chromatographique, les cumulènes sont élués dans l'ordre : 1er symétrique, dissymétrique, 2e symétrique.
(**) Traces.

L'examen du tableau IX montre que les rendements relatifs des trois « cumulènes » formés lors de chaque synthèse dissymétrique sont très variables et se trouvent, en particulier, sous la dépendance étroite de l'influence électronique exercée par les substituants fixés en para sur les phényles des alcools de départ ; nous avons d'ailleurs constaté une semblable influence lors de la préparation des « cumulènes symétriques » (tableau VIII, p. 249).

Il apparaît que si aucun des alcools de départ ne porte de substituants électromères, les trois cumulènes se forment avec des rendements du même ordre de grandeur (tableau IX, n° 2). Si, seul, l'un des deux alcools porte un substituant électromère, le cumulène symétrique lui cor-

respondant se forme avec un rendement plus faible que les deux autres (tableau IX, nos 3, 4, 5, 8). Si, enfin, l'un des alcools porte un groupement électromère positif et l'autre un groupement électromère négatif, le cumulène dissymétrique est obtenu alors avec un bien meilleur rendement que les deux symétriques qui, parfois, peuvent même ne pas se former (tableau IX, nos 6 et 7).

*
* *

Enfin, nous n'avons pas manqué d'effectuer, dans quelques cas, la préparation d'hexapentaènes à partir de glycols diacétyléniques, par la méthode de R. Kuhn et K. Wallenfells ([34]), utilisant l'acétate chromeux, en vue d'identifier les produits ainsi préparés avec les mêmes obtenus par notre méthode.

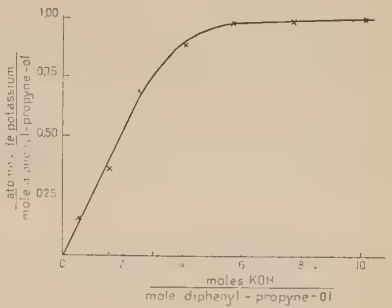
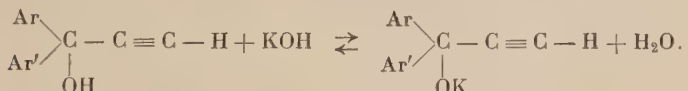


Fig. 3.

Mécanisme de la réaction. — L'étude des facteurs de la réaction et celle des rendements en fonction de la structure électronique des substituants, nous ont conduit à proposer un mécanisme pour la formation d'hexapentaènes à partir de diaryl-1-1 propyne-2 ol-1.

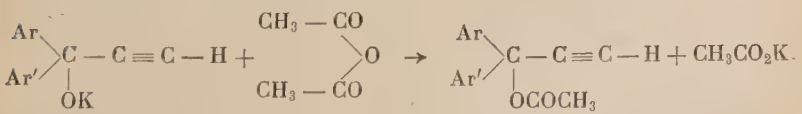
Tout d'abord, il est certain que l'action de la potasse anhydre sur un alcool acétylénique (XXIX), conduit à la formation de l'alcoolate de potassium (XXX) correspondant, qui passe en solution dans le milieu réactionnel :



XXIX XXX

La figure III traduit la formation du dérivé potassé du diphényl-1-1 propyne-2 ol-1.

L'anhydride acétique réagit ensuite avec cet alcoolate pour former l'acétate (XXXI) correspondant :



XXXI

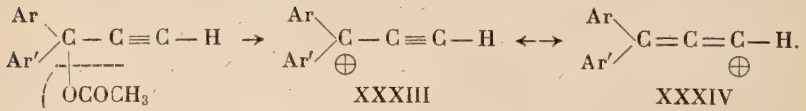
Il est d'ailleurs instructif de noter la similitude des courbes figure 2 et figure 3 (p. 247 et p. 251), traduisant, l'une la formation de l'alcoolate (XXX), l'autre celle de l'acétate (XXXI) ; la seconde passe par un maximum avec des quantités relatives de potasse qui correspondent au palier de la première. Il est donc vraisemblable d'admettre que, dans les conditions utilisées, seules les molécules d'alcool transformé en alcoolate peuvent s'acétyler. L'acétate est bien le produit primaire de la réaction, et le seul. En effet, nous avons déjà constaté que cet acétate, traité par la potasse, conduit à la formation de cumulène avec de bons rendements ; d'autre part, la réaction effectuée dans les mêmes conditions sur un mélange équimoléculaire d'acétate et d'alcool acétylénique permet de retrouver quantitativement l'alcool engagé ; le cumulène ne se formant qu'à partir de l'acétate avec le rendement habituel.

L'acétate en présence de potasse peut subir une métallation sur son extrémité acétylénique vraie, avec apparition de l'anion (XXXII) :

XXXII

Cette réaction est certainement très partielle, réversible et sensible à la présence d'eau, ce qui peut expliquer la nécessité d'utiliser un fort rapport moléculaire de potasse anhydre (rapport 15/1, voir p. 247).

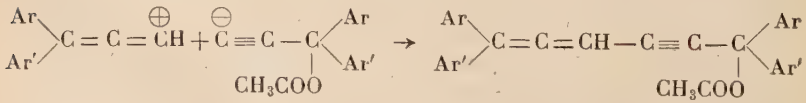
D'autre part, l'acétate sous l'influence de la potasse ou des ions $K^{\oplus}$, peut se couper avec formation du cation (XXXIII) celui-ci peut se réarranger par transposition propargylique en cation (XXXIV) :



XXXIII XXXIV

Il faut noter que cette coupure ne constitue pas l'inverse de la réaction de formation de l'acétate où c'est la liaison O — CO qui est créée.

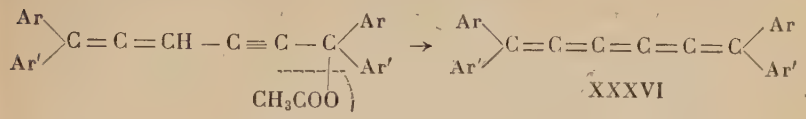
L'union des deux ions (XXXII) et (XXXIV) par neutralisation doit conduire au produit de formule (XXXV) :



XXXV

Ce dernier peut alors subir une seconde coupure par la potasse,

suivie d'un second réarrangement propargylique, conduisant au cumulène final (XXXVI) (avec formation d'eau et d'acétate de potassium) :

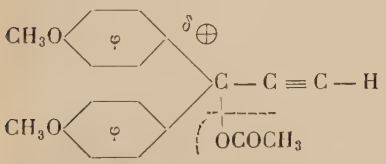


XXXVI

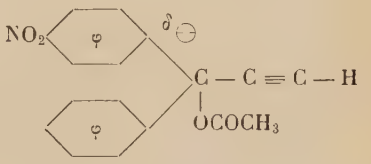
Cette deuxième série de transformations doit être facilitée par l'obtention de la structure très résonnante de la molécule du cumulène final.

Le mécanisme réactionnel proposé faisant intervenir deux ions de signe opposé est confirmé, tout au moins dans sa première partie, par l'étude des rendements en fonction de la nature des substituants en para des groupes phényles des alcools de départ.

La présence de substituants de caractère électromère négatif (méthoxy...) doit apporter sur le carbone alcoolique une variation de charge positive, diminuant ainsi la cohésion de la liaison C — O et permettant une coupure facile par la potasse (formule XXXVII). Inversement, les substituants de caractère électromère positif (nitro-) renforcent cette liaison C — O et stabilisent le système à l'état d'acétate (formule XXXVIII) :



XXXVII



XXXVIII

De plus, la formation de l'anion (XXXII) doit être favorisée par l'effet de champ des groupes positifs (nitro...).

Dans ces deux cas (substituants + E ou — E en para), la formation de l'un des deux ions (XXXII) et (XXXIV) est gênée alors que celle de l'autre est facilitée ; ce qui doit se traduire toujours par une baisse du rendement en cumulène. L'examen du tableau VIII, page 249, permet, en effet, de constater une telle influence (cas nos 5, 6, 9, 12) ; la présence d'un substituant nitro (cas no 6) conduisant presque uniquement à la formation de l'acétate correspondant. La plupart des autres substituants (indifférents ou amphotères) n'apportent que peu de changement.

Les remarques précédentes sur la formation des deux ions (XXXII) et (XXXIV) s'appliquent parfaitement au cas des synthèses dissymétriques et expliquent bien les résultats du tableau IX, page 250, et les constatations qui en ont été tirées page 250. En particulier, la réaction effectuée sur un mélange de deux alcools acétyléniques portant, l'un un groupe électromère positif en para (favorable à la formation de

l'anion (XXXII), l'autre un groupe électromère négatif (favorable à la formation du cation (XXXIV)) conduit principalement à l'obtention du cumulène dissymétrique. Chacun des deux alcools réagit alors sous la forme ionique qu'il lui est le plus facile de prendre et contribue ainsi à la formation du cumulène dissymétrique ; seul chacun d'eux aurait fourni le cumulène symétrique correspondant avec un mauvais rendement (tableau IX, nos 6 et 7).

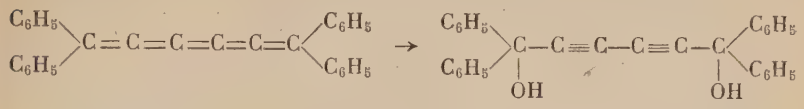
Enfin, il faut remarquer que les transformations s'effectuant à partir du composé (XXXV) (en particulier la coupure de l'ester acétique), se font sous l'influence de la totalité des substituants de cette molécule, et non pas seulement sous celle des deux groupes aryles les plus proches.

Propriétés des hexapentaènes. — ***Propriétés générales.*** — Les tétraarylhexapentaènes ont été décrits par Kuhn et ses collaborateurs [33] [34] [42], ce sont des substances colorées (rouges ou violettes), solubles dans le chloroforme, le benzène et le sulfure de carbone, insolubles dans l'essence et l'alcool ; ils ont une bonne tenue vis-à-vis de l'oxygène, ils fixent aisément le brome et l'iode (d'où il est possible de les régénérer par action des métaux). Ils s'hydrogènent facilement en présence de catalyseur (nickel de Raney, platine...) sans que la courbe d'hydrogénation présente de point singulier. Ils résistent bien à l'action du permanganate de potassium en milieu neutre et ne réagissent pas avec l'anhydride maléique. Nous avons pu vérifier la plupart de ces propriétés. Toutefois, les différents tétraaryl-hexapentaènes que nous avons préparés présentent des stabilités extrêmement variables avec le temps suivant la nature des radicaux aryles substituants : si certains sont bien stables, et ont pu être conservés presque sans décomposition pendant plusieurs années (tétraphényl-1-1-6-6 hexapentaène, di *p*.bromophényl-1-1-6-6 hexapentaène), d'autres sont complètement décomposés en quelques mois ou quelques semaines (tétra *p*.bromophényl-1-1-6-6 hexapentaène, dibiphénylène-1-1-6-6 hexapentaène) ou même en quelques jours (di α.thiényl-1-6 diphényl-1-6 hexapentaène, di α-furyl-1-6-6 diphényl-1-6 hexapentaène). Le tétra *p*.bromophényl-1-1-6 hexapentaène se présente habituellement sous forme d'un solide violet peu stable (que le produit soit brut ou recristallisé) ; une préparation de ce composé nous a fourni, une seule fois, sans que nous ayons pu en déterminer les raisons, un composé rouge, bien stable, qui, par recristallisation, nous a conduit à la forme violette habituelle, instable.

Les décompositions précédentes sont favorisées par la lumière et correspondent certainement à des réactions d'oxydation.

Nous avons également constaté que les « cumulènes » sont très sensibles, à température ambiante, à l'action du permanganate de potassium en solution sulfurique, qui les détruit par oxydation. Toutefois, celle-ci peut être limitée : dans le cas du tétraphényl-1-1-6-6 hexapentaène en

opérant vers 0°, elle a conduit à l'obtention du tétraphényl-1-1-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6 avec un rendement d'environ 35 p. 100.



Cette transformation, que nous n'avons pas encore pu étendre à d'autres cas, constitue la réaction inverse de la formation de « cumulène » par la méthode de Kuhn ([33]) ([34]). Elle suggère une réactivité plus grande des carbones 1 et 6 de la chaîne carbonée centrale des hexapentaènes.

Enfin, les cumulènes sont thermosensibles. Cette thermosensibilité peut provoquer des pertes importantes lors des recristallisations. La détermination des températures de fusion, avec décomposition, est peu précise.

Spectres d'absorption. — Ils ont été déterminés généralement au moyen d'un spectrophotomètre Beckmann, en solution chloroformique.

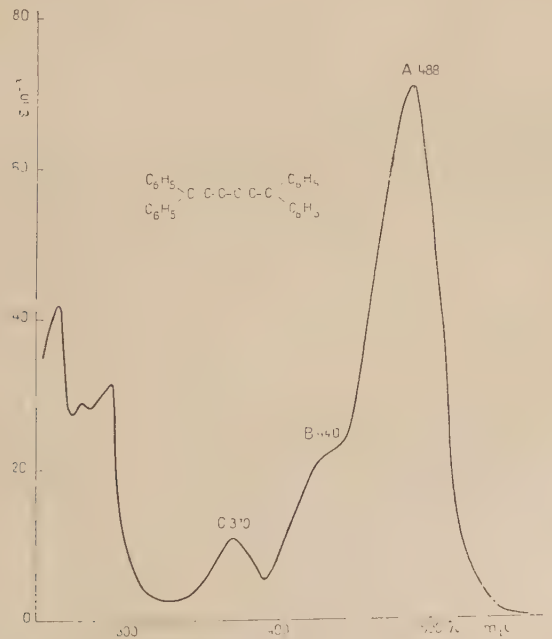


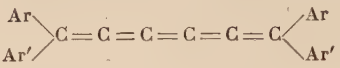
Fig. 4. — Spectre d'absorption du tétraphényl-1-1-6-6 hexapentaène en solution chloroformique (4,84 mg dans 250 cm³).

La molécule d'un tétraaryl-hexapentaène constitue un système résonnant unique, fournissant un spectre caractéristique (*). La figure 4 représente celui du tétraphényl-1-1-6-6 hexapentaène (en accord parfait avec les déterminations antérieures de R. Kühn et de ses collaborateurs ([33]) ([34])).

Ces spectres se composent de deux sortes de bandes :

— celle notée A, figure 4, la plus intense (ε de l'ordre de 40 à 85 10^3) est située dans le visible. Elle peut subir des déplacements importants,

Tableau X



Ar	Ar′	Bandes d'absorption en mμ		
		A	B vers	C vers
C_6H_5 —	C_6H_5 —	488	440	370
C_6H_4 —	C_6H_4	542 (*)	460	370
p.Br.C_6H_4 —	C_6H_5 —	495	435	365
p.Br.C_6H_4 —	*p*.Br.C_6H_4 —	507	425-430	370
p.CH_3O.C_6H_4 —	*p*.CH_3O.C_6H_4 —	517	422	380
p.NO_2.C_6H_4 —	C_6H_5 —	517	445	
β.$C_{10}H_7$ —	C_6H_5 —	510	435	370
α.$C_{10}H_7$ —	C_6H_5 —	472	423	
β.$C_{10}H_7$ —	*p*.CH_3O.C_6H_4 —	525	430	377
α.C_4H_3S —	C_6H_5 —	525	435	385
α.C_4H_3O —	C_6H_5 —	525	425-430	380
p.NO_2.C_6H_4 —	*p*.CH_3O.C_6H_4 —	555	435	363

(*) Bande supplémentaire à 500 mμ.

suivant la nature des groupements aryles substituants la chaîne centrale ;

— les autres, en particulier celles notées B et C, situées vers les plus faibles longueurs d'ondes, sont moins intenses et peu affectées par la nature des groupements aryles substituants.

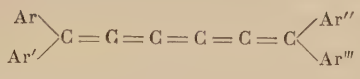
La substitution en para des phényles du tétraphényl-hexapentène provoque généralement un effet bathochrome (sur la bande A) d'impor-

(*) La présence, dans ces molécules, de substituants aliphatiques entraîne un important effet hypsochrome (coloration jaune) accompagné d'une diminution de l'intensité d'absorption ([26]) ([51]) ([52]).

tance variable, suivant l'augmentation ainsi produite de l'énergie de résonance. Le remplacement d'un phényle par un radical β-naphtyle, α-furyle, α-thiényle, apporte également un effet bathochrome ; le phénomène inverse se produit avec le groupe α-naphtyle, et peut être expliqué par un effet stérique (voir p. 245).

Les résultats des déterminations spectrales effectuées ont été groupés dans le tableau X pour les « cumulènes » symétriques et dans le tableau XI pour les « cumulènes » dissymétriques.

TABLEAU XI



Ar	Ar′	Ar″	Ar‴	Bandes d'abs. en mμ A	B vers	C vers
C_6H_5—	C_6H_5—	C_6H_4 — C_6H_4		515 (*)	445	368
C_6H_5—	C_6H_5 —	β.$C_{10}H_7$ —	C_6H_5 —	500	435	370
p.Br.C_6H_4—	C_6H_5 —	β.$C_{10}H_7$ —	*p*.$CH_3O.C_6H_4$ —	512	435	372
C_6H_5—	C_6H_5 —	*p*.CH_3O C_6H_4—	*p*.$CH_3O.C_6H_4$ —	503	425	375
p.Br.C_6H_4—	C_6H_5 —	*p*.$CH_3O.C_6H_4$ —	*p*.$CH_3O.C_6H_4$ —	510	425-430	372
p.$NO_2.C_6H_4$—	C_6H_5 —	*p*.$CH_3O.C_6H_4$ —	*p*.$CH_3O.C_6H_4$ —	537	440	372
p.$NO_2.C_6H_4$—	C_6H_5 —	β.$C_{10}H_7$ —	*p*.$CH_3O.C_6H_4$ —	529	425	—
C_6H_5—	C_6H_5 —	*p*.NO_2 C_6H_4—	C_6H_5 —	512	445	355
β-$C_{10}H_7$—	*p*.$CH_3O.C_6H_4$ —	*p*.$CH_3O.C_6H_4$ —	*p* $CH_3O.C_6H_4$ —	522	424	373

(*) Epaulement supplémentaire vers 495 mμ.

La position du maximum principal A d'un « cumulène » dissymétrique par rapport à celles des symétriques correspondants (schéma réactionnel de la page 249) dépend de sa structure électronique.

— Si le cumulène dissymétrique porte des substituants électromères de même signe uniquement, ou n'en porte pas, son sommet est situé entre ceux des symétriques correspondants, généralement, au voisinage de leur moyenne, parfois avec un net déplacement vers les grandes longueurs d'onde.

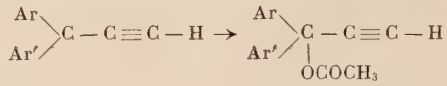
— Si, par contre, il porte à une de ses extrémité (Ar, Ar′) un groupement électromère positif et à l'autre (Ar″, Ar‴) un groupement électromère négatif, la bande A subit un effet bathochrome parfois considé-

rable et peut se situer à une plus grande longueur d'onde que celle des symétriques correspondants.

Cet important déplacement traduit une grande polarisation de la molécule ([60]); un effet analogue peut être constaté dans le cas du di *p*.nitrophényl-1-6 di *p*.méthoxyphényl-1-6 hexapentaène (tableau VIII, dernier exemple).

Propriétés des acétates des alcools α-mono et diacétyléniques. — *a*) Les acétates des diaryl propyne-ol sont des solides blancs, solubles facilement dans l'éther, le tétrahydrofuranne, le benzène, peu solubles dans

Tableau XII



Ar	Ar′	Rdt p. 100 (*)	F = °C	Alcool corresp. F — °C
C_6H_5 —	C_6H_5 —	23	81-82	47
C_6H_4 — C_6H_4		32	123-124	107-108
p.Br.C_6H_4 —	C_6H_5 —	30	84-85	81-82
p.Br.C_6H_4 —	*p* Br.C_6H_4 —	41	118	100-101
β.$C_{10}H_7$ —	C_6H_5 —	21	139	surfondu
p.NO_2.C_6H_4 —	C_6H_5 —	56	122	88
C_6H_{11} —	C_6H_5 —	25	67	49-50

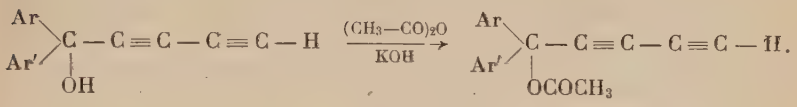
(*) Après deux recristallisations.

l'essence, l'éther de pétrole; ils recristallisent généralement bien dans l'alcool ou l'essence. Ils jaunissent avec le temps, surtout sous l'influence de la lumière. Ils présentent des points de fusion nets, supérieurs à ceux des alcools correspondants. Ils forment facilement des dérivés mercuriques ayant un point de fusion net. Ils peuvent être titrés par la méthode de dosage des acétyléniques vrais ([15]), et fournissent un indice de saponification correct. Toutefois, le dosage des hydrogènes mobiles par la méthode de Zerewitinoff et Tschugaeff ne leur est pas applicable; les résultats obtenus sont toujours inférieurs à la théorie et variables, suivant la vitesse de mélange des réactifs.

Les acétates obtenus (préparations analogues à celle des cumulènes, avec augmentation de la dilution) sont groupés dans le tableau XII.

([60]) P. Rumpf, *La Revue Scientifique*, n° 3303, 1949, 170.

b) Les alcools diacétyléniques traités par la potasse et l'anhydride acétique, conduisent uniquement à la formation des acétates correspondants (XXXIX) ;

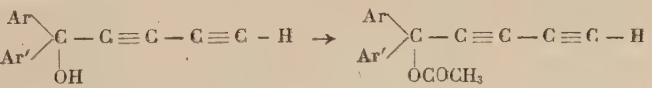


XXXIX

Il est préférable, dans ce cas, d'opérer à basse température (— 10° à — 15°) afin d'éviter une décomposition qui peut être importante, même vers 0° ; dans ces conditions, les acétates des alcools diacétyléniques sont obtenus facilement purs. Ce sont des substances blanches, recristallisant généralement facilement dans l'alcool. De même que pour les alcools monoacétyléniques, la substitution par des groupes méthoxy (di *p*.méthoxyphényl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1) ne permet que l'obtention de résines brunâtres, tandis que la présence d'un groupe nitro (*p*.nitrophényl-1 phényl-1 pentadiyne-2-4 ol-1) facilite la formation de l'acétate correspondant.

Les trois acétates obtenus ont été groupés dans le tableau XIII :

Tableau XIII



Ar	Ar′	Rendement p. 100 (*)	F °C
C_6H_5 —	C_6H_5 —	59	132
	C_6H_4 — C_6H_4	71	152
p.NO_2.C_6H_4 —	C_6H_5 —	50	125

(*) Après recristallisation dans l'éthanol.

Les spectres d'absorption des acétates des alcools mono et diacétyléniques sont assez semblables à ceux des alcools correspondants et présentent comme eux les bandes des groupements aryles substituants.

Partie expérimentale.

Dans le cas de cumulènes peu stables, des résultats analytiques valables n'ont pu être obtenus, en raison de leur oxydabilité ; ceux-ci ont été caractérisés par leur spectre d'absorption et par analyse chromatographique pour les dissymétriques ; il en a été de même avec les produits ne se formant qu'à l'état de traces.

Dans les synthèses dissymétriques, lors des séparations chromatographiques, afin de simplifier, les fractions intermédiaires ne contenant pas de cumulène, ne sont pas mentionnées dans le texte ; les volumes de solvant et leur composition ne sont donnés qu'à titre d'indication, de petites variations dans la force des alumines utilisées pouvant entraîner des changements importants.

Enfin, dans ce cas, le rendement en cumulène dissymétrique a été calculé par rapport à une théorie de 50 p. 100 et les poids de cumulènes indiqués sont ceux obtenus après évaporation à sec de chaque éluat, sous vide, et généralement recristallisation à l'aide du chloroforme et de l'acide acétique.

1) *Hexapentaènes symétriques.*

Tétraphényl-1-1-6-6 hexapentaène $C_{30}H_{20}$. — Dans un ballon à large col de 50 cm³, refroidi dans un bain de glace et muni d'un bon agitateur, sont placés 2,08 g (1/100 de mole) de diphényl-1-1 propyne-2 ol-1, 9 g (15/100 de mole) de potasse, 10 cm³ d'éther anhydre. Une solution de 3,5 cm³ d'anhydride acétique, dans 3 cm³ d'éther anhydre, est alors introduite goutte à goutte en 10 à 15 minutes, à l'aide d'une ampoule à brome ; le mélange réactionnel rougit dès les premières gouttes et devient très pâteux. L'agitation est encore maintenue 15 à 20 minutes. Le mélange est alors traité par 10 à 20 cm³ d'eau ; le cumulène, insoluble dans l'eau et l'éther, se trouve à leur surface de séparation (il se forme parfois une sorte d'émulsion semi-solide). Par essorage, suivi d'un abondant lavage à l'eau, à l'éther, puis au méthanol, le cumulène brut est obtenu sous forme d'une poudre rouge orangé, sec, il pèse 1,36 g. Recristallisation par dissolution à chaud dans 25 cm³ de chloroforme, filtration et reprécipitation par 30 cm³ d'acide acétique. Petits cristaux rouge-orangé : Poids = 1,09 g. Rdt p. 100 = 60. F = 204°-206° avec décomposition (302°) ([33]). Produit stable ayant pu être conservé plusieurs années.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 94,74 ; H, 5,26. — Tr. : C, 94,6 ; H, 5,2.

Dibiphénylène-1-1-6-6 hexapentaène $C_{30}H_{16}$. — Dans le ballon réactionnel, 3 g (1,45/100 de mole) de biphénylène-1-1 propyne-2 ol-1, 8 g de potasse, 15 cm³ d'éther anhydre. Dans l'ampoule à brome, 4 cm³ d'anhydride acétique et 5 cm³ d'éther anhydre. Produit brut : 1,3 g. Recristallisation (avec beaucoup de pertes) par dissolution dans 300 cm³ de chloroforme,

filtration, évaporation à froid sous vide jusqu'à 40 cm³, puis reprécipitation par 60 cm³ d'acide acétique. Solide violet foncé : Poids = 200 mg. Rdt p. 100 = 13. Décomposition sans fusion à T < 350° (441°-442°) (³³). Produit peu stable se décomposant en un produit brun en quelques semaines.

Di *p*.BROMOPHÉNYL-1-6 DIPHÉNYL-1-6 HEXAPENTAÈNE $C_{30}H_{18}Br_2$. — Dans le ballon réactionnel, 2 g (0,72/100 de mole) de *p*.bromophényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1, 6 g de potasse et 4 cm³ d'éther anhydre. Dans l'ampoule à brome, 1,5 cm³ d'anhydride acétique et 3 cm³ d'éther. Recristallisation dans 60 cm³ de chloroforme et reprécipitation par 60 cm³ d'acide acétique. Solide rouge : Poids = 1,3 g. Rdt p. 100 = 69. F = vers 203° avec décomposition. Produit stable.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 66,68 ; H, 3,55. — Tr. : C, 66,91 ; H, 3,34.

TÉTRA *p*.BROMOPHÉNYL-1-1-6-6 HEXAPENTAÈNE $C_{30}H_{16}Br_4$. — Dans le ballon réactionnel, 3 g (0,82/100 de mole) de di *p*. bromophényl-1-1 propyne-2 ol-1, 7 g de potasse, 10 cm³ d'éther. Dans l'ampoule à brome, 3 cm³ d'anhydride acétique, 3 cm³ d'éther. Poids brut = 2,2 g. Recristallisation par dissolution dans le benzène (200 cm³) à chaud, filtration et addition d'acide acétique pour aider la reprécipitation. Solide violet : Poids = 1,35 g. Rdt p. 100 = 47. F = vers 217° avec décomposition. Produit se décomposant en quelques semaines. Une forme rouge, stable, a été obtenue une seule fois sans raison apparente, qui, par recristallisation, a conduit à la forme violette habituelle.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 51,72 ; H, 2,29 ; Br, 45,97. — Tr. : C, 51,82 ; H, 2,34 ; Br, 45,63.

TÉTRA *p*.MÉTHOXYPHÉNYL-1-1-6-6 HEXAPENTAÈNE $C_{34}H_{28}O_4$. — Dans le ballon réactionnel, 2,5 g (0,8/100 de mole) de di *p*.méthoxyphényl-1-1 propyne-2 ol-1, 10 g de potasse, 10 cm³ d'éther anhydre. Dans l'ampoule à brome, 5 cm³ d'anhydride acétique et 5 cm³ d'éther. Le produit brut est brunâtre et demande à être très bien lavé. Poids = 0,5 g. Recristallisation par dissolution à chaud dans 500 cm³ de chloroforme, filtration, évaporation du solvant au 1/3 sous vide et reprécipitation par 300 cm³ d'éther de pétrole. Solide rouge vif. Poids = 0,225 g. Rdt p. 100 = 10. F = vers 270° avec décomposition. Produit de stabilité moyenne.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 81,60 ; H, 5,60. — Tr. : C, 79,8 ; H, 5,7.

Di *p*.NITROPHÉNYL-1-6 DIPHÉNYL-1-6 HEXAPENTAÈNE $C_{30}H_{18}O_4N_2$. — Il se forme seulement des traces de « cumulène », séparables, par chromatographie du produit brut sur colonne d'alumine n° 1 en solution dans le tétrachlorure de carbone. Le produit principal est l'acétate correspondant (voir p. 268).

Di β-NAPHTYL-1-6 DIPHÉNYL-1-6 HEXAPENTAÈNE $C_{38}H_{24}$. — Dans le ballon réactionnel, 2,7 g (1,08/100 de mole) de β-naphtyl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1, 10 g de potasse, 10 cm³ d'éther. Dans l'ampoule à brome, 5 cm³ d'anhydride acétique et 5 cm³ d'éther. Poids brut = 2 g. Recristallisation par

dissolution à chaud dans 50 cm³ de sulfure de carbone, filtration et reprécipitation par 100 cm³ d'acide acétique. Solide rouge : Poids = 0,85 g. Rdt p. 100 = 34. F = vers 135° avec décomposition. Stabilité moyenne.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 95,00 ; H, 5,00. — Tr. : C, 94,47 ; H, 5,01.

Di α-naphtyl-1-6 diphényl-1-6 hexapentaène $C_{38}H_{24}$. — Ce cumulène n'est obtenu par la méthode habituelle qu'à l'état de traces, séparables du produit réactionnel visqueux par chromatographie sur alumine n° 1, en solution dans le tétrachlorure de carbone. Ce rendement presque nul peut être attribué à un effet stérique (voir p. 245).

Di β-naphtyl-1-6 di *p* méthoxyphényl-1-6 hexapentaène $C_{40}H_{28}O_2$. — Dans le ballon réactionnel, 1,4 g (1/200 de mole) de β-naphtyl-1 *p*.méthoxyphényl-1 propyne-2 ol 1, 5 g de potasse, 5 cm³ d'éther anhydre. Dans l'ampoule à brome, 2,5 cm³ d'anhydride acétique et 3 cm³ d'éther. Poids brut = 1 g. Recristallisation par dissolution à chaud dans le chloroforme et reprécipitation par l'acide acétique. Solide violet. Poids = 0,275 g. Rdt p. 100 = 20. F = vers 235° avec décomposition. Solide violet, de stabilité moyenne.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 88,88 ; H, 5,18. — Tr. : C, 87,61 ; H, 5,31.

Di α-thiényl-1-6 diphényl-1-6 hexapentaène $C_{26}H_{16}S_2$. — Dans le ballon réactionnel, 2 g (0,95/100 de mole) d'α-thiényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1, 5 g de potasse, 7 cm³ d'éther anhydre. Dans l'ampoule à brome, 3 cm³ d'anhydride acétique et 2 cm³ d'éther. Poids brut = 0,850 g. Solide rouge violacé. Les recristallisations essayées n'ont mené à aucun résultat, le produit étant particulièrement instable, et se transformant en un solide brunâtre. Purification par chromatographie sur alumine n° 1 dans le chloroforme en vue de la détermination du spectre d'absorption.

Di α-furyl-1-6 diphényl-1-6 hexapentaène $C_{26}H_{16}O_2$. — Ce cumulène n'est obtenu qu'à l'état de traces. Il a été séparé, en vue de la détermination du spectre d'absorption, par chromatographie sur alumine n° 1 dans le chloroforme. Produit extrêmement instable.

Di *p*.nitrophényl-1-6 di *p* méthoxyphényl-1-6 hexapentaène $C_{32}H_{22}O_6N_2$. — Dans le ballon réactionnel, 0,7 g (0,25/100 de mole) de *p*.nitrophényl-1 *p*.méthoxyphényl-1 propyne-2 ol-1, 4 g de potasse et 3 cm³ d'éther anhydre. Dans l'ampoule à brome, 2 cm³ d'anhydride acétique et 2 cm³ d'éther. Poids brut = 0,21 g. Recristallisation par dissolution à chaud dans le chloroforme, évaporation partielle de celui-ci (à 50 cm³) et reprécipitation par l'acide acétique. Solide violet noir. Poids = 0,075 g. Rdt p. 100 = 11.

2) *Hexapentaènes dissymétriques.*

Biphénylène-1-1 diphényl-6-6 hexapentaène $C_{30}H_{18}$. — Ce cumulène ne se formant qu'en traces, l'opération a été menée qualitativement.

Réaction effectuée sur un mélange de diphényl-1-1 propyne-2 ol-1 et de biphénylène-1-1 propyne-2 ol-1 selon le mode opératoire habituel. Le

produit brut obtenu a été chromatographié sur alumine n° 1 dans le tétrachlorure de carbone ; il se forme trois zones : *1re zone :* importante zone orangée, éluée au tétrachlorure de carbone : tétraphényl-1-1 6-6 hexapentaène ; *2e zone :* violette, très peu importante, éluée au benzène : biphénylène-1-1 diphényl-6-6 hexapentaène ; *3e zone :* violet foncé, très faible, éluée au chloroforme : dibiphénylène-1-1-6-6 hexapentaène. Les éluats de ces différentes zones ont été caractérisés par leur spectre d'absorption.

β-NAPHTYL-1 TRIPHÉNYL-1-6-6 HEXAPENTAÈNE $C_{34}H_{22}$. — Dans le ballon réactionnel, 1,9 g (0,74/100 de mole) de β-naphtyl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1, 1,5 g (0,75/100 de mole) de diphényl-1-1 propyne-2 ol-1, 10 g de potasse, 15 cm³ d'éther. Dans l'ampoule à brome, 5 cm³ d'anhydride acétique et 10 cm³ d'éther. Produit sec : 3,2 g mis en solution dans 1,5 g (0,75/100 de mole) de diphényl-1-1 propyne-2 ol-1, 50 cm³ de tétrachlorure de carbone, et chromatographié sur colonne d'alumine n° 1 (diamètre 4 cm, longueur 33 cm) ; il se forme trois zones : *1re zone :* développement et élution au tétrachlorure de carbone (400 cm³) : tétraphényl-1-1-6-6 hexapentaène. Poids = 90 mg. Rdt p. 100 = 6,6 ; *2e zone :* élution au mélange tétrachlorure de carbone-benzène (10 : 1,5) (1 litre) : β-naphtyl-1 triphényl-1-6-6 hexapentaène. Poids = 140 mg. Rdt p. 100 = 8,8 ; F = vers 170° avec décomposition ; *3e zone :* élution au mélange tétrachlorure de carbone-benzène (1 : 1) (500 cm³) : di β-naphtyl-1-6 diphényl-1-6 hexapentaène. Poids = 130 mg. Rdt p. 100 = 7,4. Le cumulène dissymétrique peut être recristallisé par dissolution dans le minimum de chloroforme et reprécipitation par l'acide acétique. Produit rouge, de stabilité très moyenne, teneur en carbone toujours trop faible.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 94,88 ; H, 5,11. — Tr. : C, 93,58 ; H, 5,04.

β-NAPHTYL-1 *p.*MÉTHOXYPHÉNYL-1 *p.*BROMOPHÉNYL-6 phényl-6 HEXAPENTAÈNE $C_{35}H_{23}OBr$. — Dans le ballon réactionnel, 1 g (0,35/100 de mole) de β-naphtyl-1 *p.*méthoxyphényl-1 propyne-2 ol-1, 1 g de *p.*bromophényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1 (0,35/100 de mole), 5 g de potasse, 10 cm³ d'éther. Dans l'ampoule à brome, 5 cm³ anhydride acétique et 5 cm³ d'éther. Produit sec : 1,5 g mis en solution dans 150 cm³ de tétrachlorure de carbone et chromatographié sur alumine n° 1 (colonne ∅ = 4 cm, l = 25 cm) ; il se forme trois zones : *1re zone :* développement et élution par le tétrachlorure de carbone (500 cm³) ; di *p.*bromophényl-1-6 diphényl-1-6 hexapentaène. Poids = 60 mg. Rdt p. 100 = 6,5 ; *2e zone :* élution par le mélange tétrachlorure de carbone-benzène (1 : 1) (400 cm³) : β-naphtyl-1 *p.*méthoxyphényl-1 *p.*bromophényl-6 phényl-6 hexapentaène. Poids = 140 mg. Rdt p. 100 = 15. F = vers 195° avec décomposition ; *3e zone :* élution par le mélange benzène-chloroforme (10 : 1) (350 cm³) : di β-naphtyl-1-6 diphényl-1-6 hexapentaène. Poids = 30 mg. Rdt p. 100 = 3,2. Le cumulène dissymétrique peut être recristallisé par dissolution dans le minimum de chloroforme et reprécipité par l'acide acétique. Solide rouge violacé.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 77,92 ; H, 4,26. — Tr. : C, 77,51 ; H, 4,23.

DI *p.*MÉTHOXYPHÉNYL-1-1 DIPHÉNYL-6-6 HEXAPENTAÈNE $C_{32}H_{24}O_2$. — Dans le ballon réactionnel, 1,3 g (0,49/100 de mole) de di *p.*méthoxyphényl-1-1 propyne-2 ol-1, 1 g (0,49/100 de mole) de diphényl-1-1 propyne-2 ol-1,

10 g de potasse, 15 cm³ d'éther. Dans l'ampoule à brome, 5 cm³ d'anhydride acétique et 5 cm³ d'éther. Produit sec : 2,9 g mis en solution à chaud dans 250 cm³ de tétrachlorure de carbone et chromatographié sur alumine n° 1 (colonne ∅ 3,5 cm, l = 15 cm); il se forme trois zones : *1re zone :* développement et élution au tétrachlorure de carbone (50 cm³) : tétraphényl-1-1-6-6 hexapentaène. Poids = 110 mg. Rdt p. 100 = 12 ; *2e zone :* élution au mélange tétrachlorure de carbone-benzène (1 : 1) (350 cm³) : di *p.*méthoxyphényl-1-1 diphényl-6-6 hexapentaène. Poids = 125 mg. Rdt p. 100 = 12 ; *3e zone :* élution par le benzène (350 cm³) : tétra *p.*méthoxyphényl hexapentaène. Poids = 30 mg. Rdt p. 100 = 2,5. Produit rouge, très instable, avec formation d'un produit beige peu soluble. Teneur en carbone toujours très inférieure à la théorie.

Di *p.*méthoxyphényl-1-1 *p.*bromophényl-6 phényl-6 hexapentaène $C_{32}H_{23}O_2Br$. — Dans le ballon réactionnel : 1,1 g (0,38/100 de mole) de *p.*bromophényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1, 1 g (0,38/100 de mole) de di *p.*méthoxyphényl-1-1 propyne-2 ol-1, 10 g de potasse, 15 cm³ d'éther. Dans l'ampoule à brome, 5 cm³ d'anhydride acétique, 10 cm³ d'éther. Produit sec : 2,4 g mis en solution à chaud dans le tétrachlorure de carbone et chromatographié sur alumine n° 1 (colonne ∅ : 3,5 cm, l : 25 cm); il se forme trois zones : *1re zone :* développement et élution au tétrachlorure de carbone (350 cm³) : di *p.*bromophényl-1-6 diphényl-1-6 hexapentaène. Poids = 110 mg. Rdt p. 100 = 10,7 ; *2e zone :* élution au mélange tétrachlorure de carbone-benzène (3 : 1) (500 cm³) : di *p.*méthoxyphényl-1-1 *p.*bromophényl-6 phényl-6 hexapentaène. Poids = 135 mg. Rdt p. 100 = 13 ; *3e zone :* élution au chloroforme (450 cm³) : tétra *p.*méthoxyphényl-1-1-6-6 hexapentaène. Poids = 20 mg. Rdt p. 100 = 2.

Di *p.*méthoxyphényl-1-1 *p.*nitrophényl-6 phényl-6 hexapentaène $C_{32}H_{23}O_4N$. — Dans le ballon, 1,5 g (0,59/100 de mole) de *p.*nitrophényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1, 1,6 g (0,59/100 de mole) de di *p.*méthoxyphényl-1-1 propyne-2 ol-1, 10 g de potasse, 10 cm³ d'éther. Dans l'ampoule à brome, 4 cm³ d'anhydride acétique et 3 cm³ d'éther. Produit brut : 2,3 g. Mise en solution dans le tétrachlorure de carbone par léger chauffage sur 0,76 g (1/3) et chromatographie sur alumine n° 1 ; il se forme deux zones, le premier « cumulène symétrique » : le di *p.*nitrophényl-1-6 diphényl-1-6 ne se formant qu'en traces qui restent en solution dans l'éther et sont ainsi éliminées du produit brut : *1re zone :* développement et élution au mélange tétrachlorure de carbone-benzène : di *p.*méthoxyphényl-1-1 *p.*nitrophényl-6 phényl-6 hexapentaène. Poids = 110 mg. Rdt p. 100 = 22,5 ; *2e zone :* élution au benzène (difficulté de séparation avec la zone précédente) : tétra *p.*méthoxyphényl-1-1-6-6 hexapentaène. Poids = 5 à 10 mg. Rdt p. 100 < 2. Le cumulène dissymétrique peut être recristallisé par dissolution dans le chloroforme et reprécipitation par l'éther de pétrole. Solide violet foncé. F vers 285° avec décomposition.

β-naphtyl-1 *p.*méthoxyphényl-1 *p.*nitrophényl-6 phényl-6 hexapentaène $C_{35}H_{23}O_3N$. — Dans le ballon réactionnel, 0,78 g (2,7/1 000 de mole) de β-naphtyl-1 *p.*méthoxyphényl-1 propyne-2 ol-1 et 0,77 g (3/1 000 de mole. de *p.*nitrophényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1, 5 g de potasse et 5 cm³ d'éther.

Dans l'ampoule à brome, 2,5 cm³ d'anhydride acétique et 4,5 cm³ d'éther. Produit sec : 820 mg mis en solution dans le tétrachlorure de carbone et chromatographié sur alumine n° 1 ; il se forme trois zones : *1re zone :* développement et élution au mélange tétrachlorure de carbone-benzène (1 : 1) : di *p.*nitrophényl-1-6 diphényl-1-6 hexapentaène, traces ; *2e zone :* élution au benzène : β-naphtyl-1 *p.*méthoxyphényl-1 *p.*nitrophényl-6 phényl-6 hexapentaène. Poids = 80 mg. Rdt p. 100 = 9,5 ; *3e zone :* élution au mélange benzène-chloroforme (10 : 1) : di β.naphtyl-1-6 di *p.*méthoxyphényl-1-6 hexapentaène. Rdt p. 100 < 1. Cumulène dissymétrique recristallisable par la méthode habituelle. Solide violet foncé. F vers 255° avec décomposition.

*p.*NITROPHÉNYL-1 TRIPHÉNYL-1-6-6 HEXAPENTAÈNE $C_{30}H_{19}O_2N$. — Dans le ballon réactionnel, 0,6 g (3/1 000 de mole) de diphényl-1-1 propyne-2 ol-1, 0,75 g (3/1 000 de mole) de *p.*nitrophényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1, 5 g de potasse, 5 cm³ d'éther. Dans l'ampoule à brome, 2,5 cm³ d'anhydride acétique et 3 cm³ d'éther. Produit sec : 1,1 g mis en solution dans le tétrachlorure de carbone avec léger chauffage et chromatographié sur alumine n° 1 (colonne ∅ 3 cm, l = 20 cm) ; il se forme trois zones : *1re zone :* développement et élution par le tétrachlorure de carbone (200 cm³) : tétraphényl-1-1-6-6 hexapentaène. Poids = 40 mg. Rdt p. 100 = 7 ; *2e zone :* élution au mélange tétrachlorure de carbone-benzène (4 : 1) *p.*nitrophényl-1 triphényl-1-6-6 hexapentaène. Poids = 110 mg. Rdt p. 100 = 17 ; F = vers 200° avec décomposition ; *3e zone :* élution au benzène : di *p.*nitrophényl-1-6 diphényl-1-6 hexapentaène, traces. Le cumulène dissymétrique peut être recristallisé comme précédemment à l'aide du chloroforme et de l'acide acétique. Solide violet.

β-NAPHTYL-1 TRI *p.*MÉTHOXYPHÉNYL-1-6-6 HEXAPENTAÈNE $C_{37}H_{28}O_3$. — Opération menée qualitativement sur un mélange de β-naphtyl-1 *p.*méthoxyphényl-1 propyne-2 ol-1 et de di *p.*méthoxyphényl-1-1 propyne-2 ol-1 selon le mode opératoire habituel. Chromatographie du produit brut, peu soluble, en solution dans le tétrachlorure de carbone, sur alumine n° 2 ; il se forme trois zones : *1re zone :* élution au tétrachlorure de carbone : di β-naphtyl-1-6 di *p.*méthoxyphényl-1-6 hexapentaène ; *2e zone :* élution au mélange tétrachlorure de carbone-benzène (10 : 1 à 10 : 2) : β-naphtyl-1 tri *p.*méthoxyphényl-1-6-6 hexapentaène ; *3e zone :* élution au mélange tétrachlorure de carbone-benzène (1 : 1), puis au benzène pur : tétra *p.*méthoxyphényl-1-1-6-6 hexapentaène. Séparation chromatographique difficile et longue, zones de couleurs assez semblables, rendements apparemment faibles, décomposition importante sur la colonne. Les cumulènes élués ont été caractérisés par leur spectre d'absorption.

3) *Oxydation permanganique du tétraphényl-1-1-6-6 hexapentaène : obtention du tétraphényl-1-1-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6* $C_{30}H_{22}O_2$.

Dans un flacon muni d'un bouchon rodé, sont placés 0,5 g de tétraphényl-1-1-6-6 hexapentaène en solution dans 100 cm³ de toluène refroidi à 0°, 100 g de glace et 10 cm³ d'acide sulfurique environ 6N. Une solution aqueuse de 0,5 g de permanganate de potassium est additionnée en trois ou

quatre fois ; après chaque addition, le flacon réactionnel est placé sur une machine à secousses, la température étant maintenue à 0° jusqu'à décoloration. Le passage en réaction du cumulène et du permanganate peut être suivi par touche sur papier-filtre. Finalement, les oxydes de manganèse formés sont détruits par addition d'un peu de sulfite de sodium. La solution toluénique brun orangé est lavée à l'eau, séchée sur sulfate de sodium puis évaporée à sec sous vide ; le cumulène restant éventuellement est éliminé par reprise du résidu à l'alcool, et filtration. Après une nouvelle évaporation sous vide, le résidu est repris par un peu d'acétone : il cristallise la combinaison solvatée par 2 moles d'acétone du tétraphényl-1-1-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6. Les cristaux sont lavés avec un peu d'acétone ; après essorage, produit encore jaunâtre : Poids solvaté = 0,235 g. Rdt p. 100 = 34. Désolvaté, F = 146°.

Remarques — Si la réaction est effectuée à température ambiante, le glycol est oxydé à son tour et le rendement diminue ;

— des quantités plus grandes de permanganate provoquent une oxydation plus poussée, alors qu'avec des quantités plus faibles la proportion de cumulène récupéré peut devenir relativement importante.

4) *Acétates des alcools monoacétyléniques.*

Acétate du diphényl-1-1 propyne-2 ol-1 $C_{17}H_{14}O_2$. — Dans un ballon refroidi par la glace et muni d'une agitation, sont placés 3,5 g (1,7/100 de mole) de diphényl-1-1 propyne-2 ol-1, 7 g de potasse anhydre et 50 cm³ d'éther anhydre. Une solution de 3,5 cm³ d'anhydride acétique dans 15 cm³ d'éther anhydre est ajoutée goutte à goutte en 15 minutes environ ; dès les premières gouttes, la solution devient orangée. L'hydrolyse est effectuée par addition d'eau. Par essorage, 0,57 g (Rdt p. 100 = 18) de tétraphényl-1-1-6-6 hexapentaène brut sont isolés. La solution éthérée, lavée à l'eau, puis évaporée à sec laisse une huile visqueuse qui, reprise par l'alcool, cristallise ; par essorage : brut, poids = 1,8 g (Rdt p. 100 = 44). F = 77°-78°. Recristallisation dans 10 cm³ d'essence (100°-130°) (ou dans l'alcool) en présence d'un peu de noir décolorant ; cristaux blancs : Poids = 1 g. Rdt p. 100 = 23. F = 80°-81°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 81,61 ; H, 5,59 ; O, 12,8. — Tr. : C, 81,41 ; H, 5,71 ; O, 12,75. Indice de saponification : Calc. : 224. Tr. : 223.

Remarque. — Le remplacement de la potasse par la soude anhydre arrête totalement la formation de cumulène : réaction sur 2,08 g (1/100 de mole) de diphényl-1-1 propyne-2 ol-1, 4 g de soude, dans 10 cm³ d'éther anhydre et 3,5 cm³ d'anhydride acétique dans 3 cm³ d'éther anhydre. Acétate brut : 1,73 g. Rdt p. 100 = 69,5. F = 79°.

Benzoate du diphényl-1-1 propyne-2 ol-1 $C_{22}H_{16}O_2$. — Réaction comme précédemment sur 2,08 g (1/100 de mole) de diphényl-1-1 propyne-2 ol-1,

10 g de potasse, 100 cm³ d'éther et 5 cm³ de chlorure de benzoyle. Durée : 1/2 heure. Tétraphényl hexapentaène : 0,55 g. Benzoate brut : 0,55 g. F = 130°. Rdt p. 100 = 26. Recristallisation dans l'essence (100°-130°) avec un peu de noir décolorant. Cristaux presque blancs. F = 135°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 84,5 ; H, 5,12. — Tr. : C, 84,41 ; H, 4,88.

Acétate du biphénylène-1-1 propyne-2 ol-1 $C_{17}H_{12}O_2$. — Réaction sur 3 g (1,45/100 de mole) de biphénylène-1-1 propyne-2 ol-1, 7 g de potasse dans 60 cm³ d'éther et 3,5 g d'anhydride acétique en solution dans 15 cm³ d'éther. Formation du dibiphénylène hexapentaène absolument négligeable. Acétate : après deux cristallisations dans l'alcool (dont une en présence de noir acticarbone 2 SA) : Poids = 1,15 g. Rdt p. 100 = 32. F = 123°-124°. Dérivé mercurique : F = 280°. Le produit jaunit avec le temps.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 82,2 ; H, 4,84. — Tr. : C, 82,41 ; H, 4,68.

Acétate du *p* bromophényl-1 phényl-1 propyne 2 ol-1 $C_{17}H_{13}O_2Br$. — Réaction sur 2,8 g (1/100 de mole) de *p*.bromophényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1, 7 g de potasse dans 60 cm³ d'éther et 3,5 cm³ d'anhydride acétique dans 15 cm³ d'éther. Cumulène brut : Poids = 0,15 g. Rdt p. 100 = 5. Acétate, après deux recristallisations dans l'essence 100°-110° (ou l'alcool), dont une en présence d'un peu d'acticarbone 2 SA : Poids = 1 g. Rdt p. 100 = 30. F = 84°-86°. Le produit jaunit avec le temps.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 62,00 ; H, 3,95 ; Br, 24,31. — Tr. : C, 62,08 ; H, 3,69 ; Br, 24,55.

Remarque. — Le remplacement de la potasse par la soude arrête totalement la formation de cumulène : réaction sur 2,3 g (0,8/100 de mole) de *p* bromophényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1, 5 g de soude anhydre dans 30 cm³ d'éther et 3,5 cm³ d'anhydride acétique dans 3 cm³ d'éther anhydre. Acétate brut : 2,1 g. Rdt p. 100 = 64. F = 81°.

Acétate du di *p*.bromophényl-1-1 propyne-2 ol-1 $C_{17}H_{12}O_2Br_2$. — Réaction sur 1,85 g (1/200 de mole) de di *p*.bromophényl-1-1 propyne-2 ol-1, 5 g de potasse dans 40 cm³ d'éther et 2 cm³ d'anhydride acétique dans 10 cm³ d'éther. Cumulène brut : Poids = 0,2 g. Rdt p. 100 = 6. Acétate, deux cristallisations dont une avec du noir acticarbone 2 SA : Poids = 0,85 g. Rdt p. 100 = 41. F = 118°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 50,00 ; H, 2,94. — Tr. : C, 50,17 ; H, 3,27.

Acétate du β-naphtyl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1 $C_{21}H_{16}O_2$. — Réaction sur 1,95 g (0,75/100 de mole) de β-naphtyl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1, 7 g de potasse dans 60 cm³ d'éther et 3,5 cm³ d'anhydride acétique dans 10 cm³ d'éther : peu de cumulène. Après deux cristallisations, dont une avec du noir acticarbone 2 SA : Poids = 0,460 g. Rdt p. 100 = 21. F = 139°. Dosage de la fonction acétylénique vraie selon [15] = 102 p. 100.

Acétate du *p*.nitrophényl-1 phényl-1 propyne-1 ol-1 $C_{17}H_{13}O_4N$. — L'acétate est ici le produit principal, quelles que soient les conditions opératoires, le rendement en cumulène est pratiquement nul (voir p. 261). Dans le ballon réactionnel, 0,75 g (3/1 000 de mole) de *p*.nitrophényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1, 2 g de potasse, 3 cm³ d'éther. Dans l'ampoule à brome, 1 cm³ d'anhydride acétique et 3 cm³ d'éther. Produit brut violacé : 0,8 g. Recristallisation dans 5 à 10 cm³ d'alcool en présence de noir acticarbone 2 SA. Cristaux blancs : Poids : 0,49 g. Rdt p. 100 = 56. F = 122°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 69,15 ; H, 4,42. — Tr. : C, 69,07 ; H, 4,64.

Acétate du cyclohexyl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1 $C_{17}H_{18}O_2$. — Réaction sur 3 g (0,85/100 de mole) de cyclohexyl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1, 6 g de potasse, dans 50 cm³ d'éther et 3,5 cm³ d'anhydride acétique dans 15 cm³ d'éther. Pas de formation de cumulène. L'acétate cristallise par reprise à l'alcool. Poids = 1,7 g. F = 66°. Recristallisation dans un peu d'alcool. Cristaux blancs : Poids = 0,9 g. Rdt p. 100 = 25. F = 67°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 79,68 ; H, 7,81. — Tr. : C, 79,58 ; H, 7,59.

5) *Acétates des alcools diacétyléniques.*

Acétate du diphényl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1 $C_{19}H_{14}O_2$. — Réaction à la température d'un mélange glace-sel (— 15° à — 18°) sur 2 g de diphényl-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1 (0,86/100 de mole), 3 g de potasse dans 10 cm³ d'éther anhydre et 3 cm³ d'anhydride acétique dans 5 cm³ d'éther. La solution devient légèrement beige. Après hydrolyse, une partie de l'acétate est cristallisée. Recristallisation dans l'alcool en présence d'un peu de noir acticarbone 2 SA ; cristaux blancs : Poids = 1,4 g. Rdt p. 100 = 59. F = 132°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 83,21 ; H, 5,12. — Tr. : C, 82,80 ; H, 4,90.

Acétate du biphénylène-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1 $C_{19}H_{12}O_2$. — Réaction à la température d'un mélange glace-sel (— 15° à — 18°) sur 1,5 g (0,65/100 de mole environ) de biphénylène-1-1 pentadiyne-2-4 ol-1, 3 g de potasse dans 8 cm³ d'éther et 3 cm³ d'anhydride acétique dans 5 cm³ d'éther. Recristallisation dans 25 cm³ d'alcool en présence d'un peu de noir acticarbone 2 SA. Cristaux blancs : Poids = 1,25 g. Rdt p. 100 = 71. F = 152°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 83,82 ; H, 4,41. — Tr. : C, 83,84 ; H, 4,69.

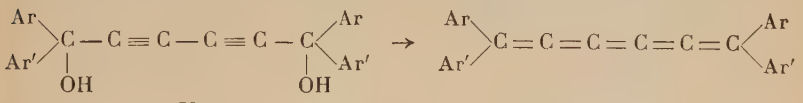
Acétate du *p*.nitrophényl-1 phényl-1 pentadiyne-2-4 ol-1 $C_{19}H_{13}O_4N$. — Réaction à la température du bain de glace, sur 0,277 g (1/100 de mole) de *p* nitrophényl-1 phényl-1 pentadiyne-2-4 ol-1, 1 g de potasse dans 2 cm³ d'éther et 0,5 cm³ d'anhydride acétique dans 1 cm³ d'éther. Mélange réactionnel brunâtre. Recristallisation dans l'alcool (4 cm³) en présence d'un peu de noir acticarbone 2 SA ; cristaux blancs : Poids = 0,16 g. Rdt p. 100 = 50. F = 125°.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 71,40 ; H, 4,10. — Tr. : C, 71,13 ; H, 4,29.

CONCLUSION

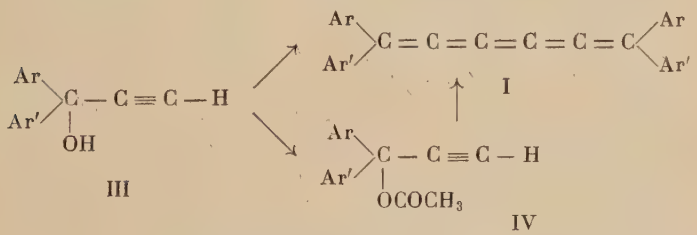
La partie la plus importante du présent travail concerne une nouvelle méthode de préparation d'hexapentaènes (I).

Peu de représentants de cette classe de produits avaient été décrits antérieurement ; ils avaient tous été obtenus par réduction d'hexadiyne-2-4 diol-1-6 (II) substitués, généralement préparés par condensation magnésienne du diacétylène sur des cétones diaromatiques :



II I

La nouvelle méthode que nous proposons n'exige pas la formation intermédiaire du diacétylène et s'effectue simplement à partir d'alcools α-acétyléniques (III), utilisant l'acétylène comme matériau de départ. La réaction s'effectue vers 0°, en solution éthérée sous l'action successive de la potasse et de l'anhydride acétique ; elle peut fournir éventuellement de l'acétate (IV) correspondant :



III IV

Nous avons montré que seuls les alcools (III) portant deux radicaux aromatiques (Ar et Ar'), ou de caractère aromatique, semblent susceptibles de conduire au cumulène (I). Le simple remplacement de l'un de ceux-ci par un radical aliphatique, même non saturé, empêchant cette transformation.

Nous avons constaté qu'en faisant varier les différents facteurs de la réaction (température, dilution, réactif basique, réactif acide), il est possible de diriger celle-ci vers l'obtention, soit du cumulène (I), soit de l'acétate (IV). Cet acétate constitue le produit primaire de la réaction, il se forme par action de l'anhydride acétique sur l'alcoolate de potassium correspondant et, par traitement à la potasse dans l'éther anhydre, peut être transformé en cumulène.

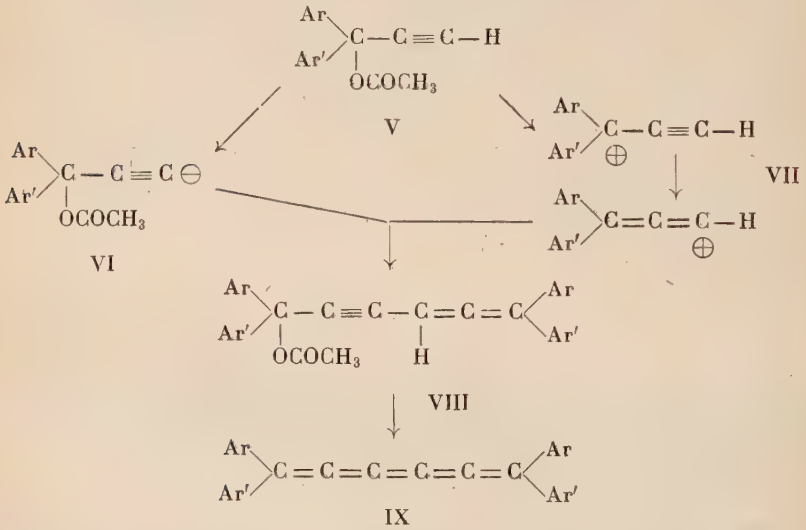
De plus, l'étude des rendements en cumulène, en fonction de la structure électronique des alcools de départ (III), nous a permis de mettre en évidence l'effet défavorable des groupes électromères, quel

que soit leur signe. Les cumulènes ainsi préparés sont groupés dans le tableau VIII, p. 249.

Nous avons appliqué notre nouvelle méthode de préparation à un mélange de deux alcools α-acétyléniques différents. Dans ces conditions, comme il était possible de le prévoir, il se forme trois cumulènes : un dissymétrique et deux symétriques que nous avons pu séparer par chromatographie sur colonne d'alumine :

L'étude des rendements de ces trois cumulènes, en fonction de la structure électronique des alcools de départ, nous a permis de confirmer et de préciser l'influence défavorable des substituants électromères. Les cumulènes dissymétriques, d'un type nouveau, sont groupés dans le tableau IX, page 250.

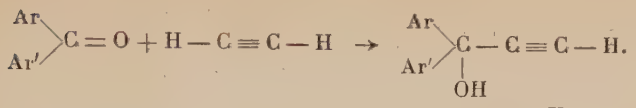
Ces résultats nous ont conduit à proposer un mécanisme réactionnel à partir de l'acétate (V) utilisant la formation intermédiaire de l'anion (VI) et du cation (VII). La neutralisation réciproque de ces deux ions conduit au composé (VIII) qui fournit le cumulène (IX) :



Ce mécanisme permet bien d'expliquer et de prévoir qualitativement la variation des rendements en cumulènes, en fonction de la structure électronique des substituants des alcools de départ.

*
* *

Les alcools α-acétyléniques vrais (X) servant de matière première ont été préparés par éthynylation directe de cétones variées, surtout diaromatiques :



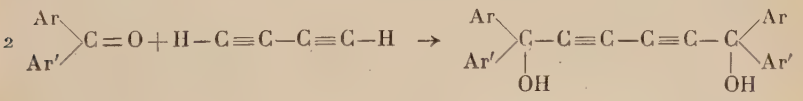
X

Nous avons montré que cette condensation s'effectue aisément en présence de potasse anhydre comme agent de condensation et que le tétrahydrofuranne est un excellent solvant réactionnel. Cette réaction es simple et rapide ; dans la plupart des cas, elle peut être conduite à température ambiante et terminée en moins d'une demi-heure avec des rendements supérieurs à 75 p. 100. Les alcools ainsi préparés sont groupés dans le tableau I, page 218.

*
* *

Nous n'avons pas manqué d'identifier certains hexapentaènes, préparés par notre méthode, avec les mêmes obtenus par celle de R. Kuhn. Cette identification nous a conduit à effectuer la synthèse de tétraaryl-1-1-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6 symétriques (XI) et dissymétriques (XII).

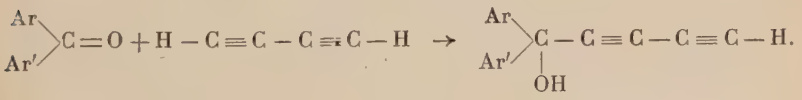
Les glycols symétriques (XI) ont été obtenus par condensation du diacétylène avec des cétones diaromatiques, en présence de potasse anhydre dans le tétrahydrofuranne. Le plus souvent, la réaction a été conduite à température ambiante et est terminée en moins d'une dizaine de minutes :



XI

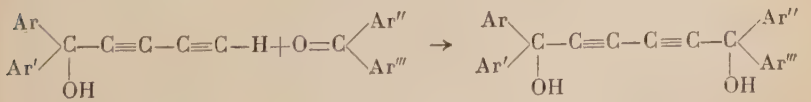
Les tétraaryl-1-1-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6 préparés sont groupés dans le tableau IV, page 232.

La synthèse des glycols dissymétriques (XII) a exigé intermédiairement l'obtention des alcools diacétyléniques (XIII) :



XIII

qui, par condensation ultérieure, avec d'autres cétones diaromatiques, fournissent les glycols (XII) :



XII

Les alcools (XIII), étudiés page 230, ont été préparés d'une façon analogue à celle des glycols symétriques (XI), mais à basse température (— 60° à — 80°) afin d'éviter la formation de ces derniers.

Des précautions spéciales (condensation par la potasse dans le tétrahydrofuranne vers — 10°, ou par l'amidure de potassium dans l'ammoniac liquide vers — 40°) ont dû être prises lors de la préparation des glycols dissymétriques (XII) afin de limiter ce qui a été nommé les « phénomènes de permutation », conséquence de la réversibilité des réactions d'éthynylation : sans ces précautions, les deux glycols symétriques possibles peuvent se former en quantités notables.

La transformation de certains de ces glycols dissymétriques en cumulènes par la méthode de R. Kuhn, suivie d'une analyse chromatographique, nous a permis de montrer que ceux-ci ne contiennent au maximum que des traces de produits symétriques.

Les tétraaryl-1-1-6-6 hexadiyne-2-4 diol-1-6 dissymétriques préparés sont groupés dans le tableau V, page 234.

(Ecole nationale Supérieure de Chimie, Paris).

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU CARACTÈRE POSITIF DES HALOGÈNES (*)

Par Tivadar KIKINDAI

INTRODUCTION

Le chimiste non spécialisé a tendance à considérer les halogènes comme des éléments typiquement non métalliques. Ce point de vue est dû à la grande électronégativité dont ils font preuve dans les composés minéraux, conformément à la place qu'ils occupent dans la classification, en liaison avec la possibilité de compléter leurs couches électroniques en fixant un électron.

Depuis plus de cent ans, on a signalé l'existence de corps contenant des halogènes positifs (halogènes cations), mais leur instabilité a fortement gêné leur étude. Progressivement, au fur et à mesure de l'amélioration des méthodes de travail, les recherches sur ces corps ont été reprises plusieurs fois, ajoutant successivement quelques précisions aux connaissances déjà acquises.

Aujourd'hui encore, nous sommes loin de connaître toutes les propriétés qui leur sont liées, aussi bien que pour les autres composés minéraux. Leurs études sont d'ailleurs très différentes. Les difficultés proviennent de la non-existence des composés à halogène cation en milieu aqueux, ce qui entraîne l'emploi de solvants moins courants en chimie minérale.

Dans ce travail nous n'avons pas l'intention de nous occuper des anions à halogènes positifs oxygénés qui sont généralement les plus connus du fait de leur existence en milieu aqueux. D'ailleurs, leur stabilité dans l'eau n'est qu'apparente, la plupart de ces corps y sont en équilibre instable : nous nous permettrons de remarquer que parmi les anions oxygénés, à halogène, seuls les ions perchlorate, bromate, iodate et periodate sont stables (1).

Les autres anions devraient normalement se dismuter mais le faux équilibre où ils se trouvent se maintient pratiquement assez longtemps. Nous tirerons pourtant des renseignements, tout au moins qualitatifs,

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques, soutenue le 5 mai 1955.

des propriétés de ces composés : ainsi, dans les chlorates, bromates, iodates, nous pouvons déplacer le chlore par le brome et l'iode, et le brome par l'iode. Nous en déduisons l'ordre de positivité classique $Cl < Br < I$ qui est contraire à l'ordre de négativité.

Préparation. — Les méthodes les plus anciennes de préparation de sels d'halogènes positifs sont :

a) l'oxydation des halogènes ;
b) la réduction d'un anion oxygéné à halogène, où celui-ci est à une valence positive élevée.

1) ***Oxydation des halogènes.*** — En principe celle-ci est effectuée par l'action de l'ozone ou de l'acide nitrique fumant. L'oxydation de l'iode en milieu complètement anhydre, par l'ozone, conduit à un oxyde I_4O_9 qui n'est en vérité qu'un sel : l'iodate de l'iode positif trivalent $I(IO_3)_3$ (2), l'oxydation par l'acide nitrique fumant conduit à un nitrate de l'iode trivalent (3).

2) ***Réduction.*** — La réduction de l'acide iodique par chauffage avec l'acide sulfurique concentré donne le sulfate basique d'iode positif trivalent $(IO)_2SO_4$, $1/2\,H_2O$ (4).

Des corps semblables peuvent être obtenus par réaction de l'acide iodique avec l'anhydride sulfureux (5).

Autres méthodes. — Après qu'on eut découvert que l'acide hypoiodeux est une base labile, et que celle-ci peut être stabilisée par la pyridine en formant un composé coordiné, la préparation de toute une série de sels d'iode positif monovalent a pu être faite (6) (7).

Ces composés sont en général préparés par action, sur l'iode ou sur le brome, de sels d'argent ou de sels mercureux correspondant à l'anion désiré, dans un solvant organique anhydre en présence de pyridine. Par exemple :

$$Ag(CH_3CO_2) + \text{Pyridine} + I_2 \rightarrow I(\text{Pyr.})\,CH_3CO_2 + AgI.$$

Tout récemment nous avons signalé une nouvelle méthode de préparation basée sur l'échange ionique sur résine (8) (9) (10).

BUT DES TRAVAUX ENTREPRIS

Bien qu'un certain nombre de publications sur les halogènes positifs à l'état d'oxydation + 1 et + 3 aient paru depuis le milieu du XIX^{e} siècle jusqu'à nos jours leur existence même est assurée ou niée suivant les auteurs. Beaucoup ne donnent que des analyses partielles : degré d'oxydation de l'iode ou p. 100 d'iode dans le corps obtenu. Nos

travaux ont pour but d'essayer d'apporter de nouveaux renseignements sur ces corps. Nous ne nous occuperons pas spécialement des composés interhalogénés dont l'existence est bien établie.

Notre travail se divise ainsi :

Sels monovalents des halogènes.

1) Réaction entre les halogènes et des sels d'argent dans différents solvants non aqueux.

2) Préparation des sels de l'iode positif monovalent par les échangeurs de cations.

3) Etude des complexes des sels d'halogène monovalent avec la pyridine et d'autres composés de la série pyridique.

Composés de l'iode trivalent.

a) Etude des corps obtenus par oxydation de l'iode.

1) Oxydation de l'iode par l'acide nitrique concentré.

2) Oxydation de l'iode par l'acide nitrique concentré en présence d'un solvant anhydre et d'un acide.

b) Réduction de l'acide iodique.

1) En milieu acide sulfurique.

2) En milieu phosphorique.

Application des électronégativités (« degré de stabilité ») de Sanderson au cas des composés minéraux contenant des halogènes positifs.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Propriétés caractéristiques de l'iode monovalent positif.

Les propriétés de l'iode monovalent positif ressemblent en tous points aux propriétés de l'acide hypoiodeux ; d'ailleurs on peut considérer celui-ci comme l'hydroxyde de l'iode monovalent positif.

Dans les solutions aqueuses leurs deux caractères chimiques essentiels sont l'instabilité et le pouvoir oxydant ainsi :

1) Ils agissent sur les iodures et les halogénures en libérant l'iode, dans des solutions neutres ou acides :

$$I^+ + I^- = I_2.$$

Cette réaction peut être utilisée pour la détermination quantitative de l'iode positif monovalent.

2) L'eau hydrolyse ces corps en donnant initialement de l'acide hypoiodeux, qui en *solution neutre ou acide* se transforme selon l'équation :

$$5IOH = 2I_2 + HIO_3 + 2H_2O,$$

c'est-à-dire en produisant de l'iode libre et de l'acide iodique.

Tandis qu'en *solution alcaline* la dismutation se fait selon l'équation :

$$3IOH + 3OH^- = 2I^- + IO_3^- + 3H_2O,$$

c'est-à-dire avec production d'iodure et d'iodate.

3) L'acide sulfureux réduit l'iode positif monovalent selon l'équation :

$$SO_3^{--} + I^+ + H_2O = SO_4^{--} + I^- + 2H^+.$$

Cette réaction permet de doser l'iode positif monovalent à l'état d'iodure.

4) Le phénol réagit immédiatement avec les sels d'iode positif monovalent en donnant l'iodophénol. Cofman (11) a montré que l'iodation du phénol n'est possible qu'avec l'iode positif monovalent. Il a démontré que pendant l'iodation par n'importe quelle méthode usuelle, il y a formation préalable de I^+ ou de IOH, et c'est l'I^+ ou l'IOH formé qui réagit sur le phénol. Les essais avec l'iodate, l'iodure ou l'iode libre ne donnent pas d'iodophénol.

5) *Substitution sur le benzène.* — Si l'on prépare un sel d'iode en présence de benzène, on note en fin de réaction la formation d'iodobenzène. Une réaction analogue se fait avec le sel de brome. En travaillant directement en milieu benzénique, l'interaction des sels d'argent, des sels de mercure, d'or et de cuivre monovalent sur l'iode ou le brome conduit toujours à une substitution sur le noyau benzénique (2).

Cette réaction peut s'exprimer par deux stades successifs :

a) $$MAn + X_2 \rightleftarrows M^+X^- + X^+An^-$$

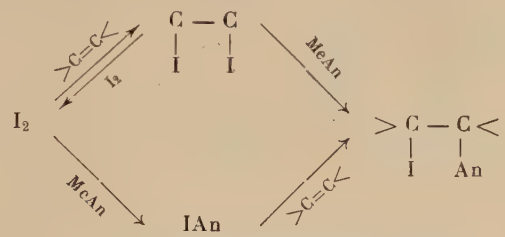
b) $$C_6H_6 + X^+An^- = C_6H_5X + HAn.$$

6) *Action sur les doubles liaisons.* — Les sels d'halogènes se fixent par addition sur les doubles liaisons, par exemple (12) :

$$C_6H_{10} + INO_3 = \boxed{-CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH(NO_3) - CH(I) - CH_2-}$$

La préparation peut se faire par simple mélange des corps. Mais si on prépare un sel d'iode à anion monovalent en présence de cyclo-

hexène, on obtient toujours les composés d'addition, bien que la réaction puisse se faire de deux façons :



Si l'on introduit le cyclohexène lors de la préparation du sel d'iode avec un anion bivalent, on peut obtenir trois composés finaux :

Le radical libre ou polymérisé correspondant à l'anion.
L'ester d'un acide bivalent avec un α-diol.
L'ester di-ω-iodoalcoylique d'un acide bivalent.

Nous remarquons que le composé III se forme dans tous les cas, le composé II se forme surtout dans le cas de l'oxalate, et le composé I ne se forme que dans le cas des sulfures (12).

Nous pouvons encore remarquer que le composé II peut donner naissance à des chaînes.

7) *Action de la soude.* — En traitant les sels d'iode-pyridine par la soude, on obtient les bases I(Py)OH et $I(Py)_2OH$ qui se transforment immédiatement en anhydrides :

$$(Py)_2I — O — I(Py)_2 \qquad \text{et} \qquad PyI — OI — Py.$$

Cette réaction montre, en particulier, qu'on peut stabiliser l'anhydride de l'acide hypoiodeux par la pyridine. L'indice de coordination de l'iode positif monovalent est égal à deux : ainsi, pour l'hydroxyde d'iode monovalent, coordiné avec la pyridine, nous pouvons donner les formules suivantes (6) :

$$[IPyOH] \qquad \text{ou} \qquad [I(Py)_2]^+ OH^-.$$

8) *Autres propriétés.* — En partant des propriétés électrochimiques de l'iode, nous sommes amenés à considérer l'iode positif monovalent comme un métal noble. Le potentiel I^0/I^+ est de l'ordre de 1 volt (Pour I^0/I^-, on a 0,62 volt) (13).

Nous remarquons encore que l'I^+ donne, dans certains solvants, un ion complexe, comme le donne l'I^- (2) :

$$I^+ + I_2 = I_3^+ \qquad \text{de même que} \qquad I^- + I_2 = I_3^-.$$

9) *Electrolyse des sels d'halogènes* (14). — L'électrolyse des sels d'halogènes à anions fortement négatifs donne une migration vers la cathode, ce qui ne se produit pas toujours dans le cas des cyanures d'halogènes.

Ces corps ont des propriétés différentes des propriétés générales que nous avons passées en revue précédemment. Nous avons déjà vu que, lorsque l'halogène est combiné à des anions plus électronégatifs que lui-même, l'action de la soude ou de la potasse conduit toujours à l'hypoacide qui se transforme par auto-oxydation en acide ordinaire et libère en même temps l'halogène.

Ici, dans le cas des cyanures, le chauffage du chlorure et du bromure de cyanogène, en présence de potasse, donne le chlorure de potassium, tandis que l'iodure de cyanogène donne à la fois l'iodure et l'iodate de potassium :

$$Cl{-}CN^{+} + 2KOH = KOCN + KCl + HOH$$
$$Br{-}CN^{+} + 2KOH = KOCN + KBr + HOH$$
$$I^{+}CN^{-} + 2KOH = KCN + KOI + HOH$$
$$3KOI = KIO_3 + 2KI.$$

De ces résultats, nous déduisons que, dans le cas des chlorures et des bromures de cyanogène, le chlore et le brome sont négatifs, tandis que dans l'iodure, l'iode a un caractère positif.

Une autre réaction montre la positivité de l'iode dans le cyanure. En faisant agir l'acide chlorhydrique, on obtient la formation de chlorure d'iode suivant l'équation :

$$ICN + HCl = HCN + ICl.$$

De ces résultats, on déduit le caractère positif de l'iode dans les cyanures, mais si une électrolyse des halogénures de cyanogène dans différents solvants (benzène, nitrobenzène, méthanol, éthanol, nicrométhane, aniline, pyridine) donne bien pour le chlore et le brome une migration vers l'anode, pour l'iode la migration se fait vers la cathode seulement en milieu pyridique et vers l'anode dans les autres solvants.

On peut aussi considérer l'iodocyanogène comme un corps électromère, c'est-à-dire qui s'ionise réversiblement selon l'équation :

$$I^{+} + CN^{-} = I^{-} + CN^{+}.$$

Les essais d'explication du comportement de l'iodocyanogène, basés sur les concentrations des deux électromères dans la solution et sur les constantes diélectriques des solvants, n'ont pas donné une relation directe (14).

Dans tous les cas où il s'agit d'halogène positif, on peut donc observer un rôle important du solvant qui n'a pas été déterminé clairement jusqu'à présent.

L'étude de ces corps demande des méthodes différentes des méthodes classiques de la chimie minérale. Nous savons que l'existence des ions en solution aqueuse dépend aussi des propriétés de l'eau : influence du *p*H, du potentiel d'oxydo-réduction. Ainsi, dans les solvants non aqueux les limites des concentrations des ions H^{+} peuvent être diffé-

rentes de celles rencontrées dans les solutions aqueuses. Nous savons aussi que les caractères de l'oxydo-réduction changent suivant les solvants.

Ainsi, on voit que l'étude des corps minéraux dans divers solvants non aqueux peut nous révéler l'existence d'ions inconnus jusqu'à présent et susceptibles de présenter des valences autres que celles qui sont habituellement admises. L'influence du solvant est particulièrement remarquable pour les éléments amphotères des groupes VI et VII de la classification.

Appareillage utilisé pour la préparation des sels d'halogène positif.

Manipulations courantes en atmosphère contrôlée. — La plus grande difficulté présentée par la préparation des sels d'halogène positif est due à leur instabilité. L'instabilité de ces molécules détermine naturellement une réactivité chimique assez forte. Etant donné que tous ces corps réagissent très rapidement avec l'eau, un des facteurs essentiels de leur préparation est d'opérer complètement à l'abri de l'eau et même de l'humidité atmosphérique. Pour éliminer tout contact avec l'humidité atmosphérique, le moyen le plus rationnel serait de travailler dans un appareillage entièrement automatique permettant d'exécuter toutes les opérations nécessaires à la préparation sans que le mélange réactant ou le corps obtenu puisse venir en contact avec l'atmosphère. Pourtant, compte tenu de la diversité des préparations, nous avons adopté un appareillage semi-automatique.

Pour manipuler le mélange réactant ou les produits utilisés nous avons fabriqué une armoire en chêne, vitrée sur le dessus et les côtés, la face avant en est fermée par une feuille de caoutchouc épais portant deux gants de caoutchouc, qui permettent les manipulations à l'intérieur de la boîte. Cette armoire se ferme hermétiquement et est munie de deux tubulures latérales. L'une permet d'y envoyer soit un courant d'air desséché, soit de l'azote. L'autre sert à l'évacuation. Cette armoire est munie d'un sas qui peut être desséché séparément afin de permettre l'introduction des produits ou des appareillages en cours d'opération. Cette armoire permet surtout de manipuler les produits obtenus et en particulier de prendre les prises d'essai dans les pèse-filtres afin d'en effectuer les pesées. C'est grâce à cette possibilité de partir de prises d'essai pesées que, dans certains cas, nous avons pu faire des analyses plus complètes et en tirer des résultats plus quantitatifs que ceux qui ont été publiés antérieurement. Dans beaucoup de publications antérieures on constate que les analyses ont été effectuées en décomposant

une quantité quelconque inconnue du corps et en dosant les produits de décomposition sans connaître le poids du corps initial.

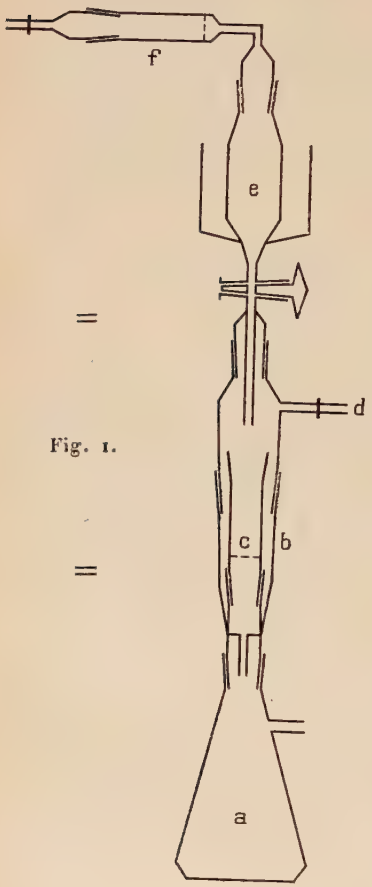


Fig. 1.

Filtration (fig. 1). — Nous avons filtré les précipités sur verre fritté et sous vide. Pour cela nous avons utilisé des fioles à vide (*a*) munies d'une enceinte fermée (*b*) où est placé le filtre en verre fritté (*c*). Cette enceinte comporte une tubulure latérale (*d*) pour permettre d'introduire de l'air desséché, afin de rendre possible la filtration sous vide. Au-dessus de cette enceinte on place une ampoule à brome (*e*) contenant le mélange à filtrer et comportant un robinet à voie très large afin de permettre le passage du précipité. Cette ampoule à brome est reliée dans sa partie supérieure à un tube desséchant (*f*), pour permettre le remplissage du creuset au fur et à mesure des besoins. A cette ampoule (*e*) est soudé un vase extérieur qui permet l'emploi d'un mélange réfrigérant si c'est nécessaire. Dans ce cas la fiole à vide est elle-même placée dans un mélange réfrigérant s'il s'agit de recueillir le filtrat. Toutes les parties de l'appareil sont reliées les unes aux autres par des rodages normalisés, afin de permettre des combinaisons multiples suivant les besoins.

CHAPITRE II

Réaction entre les halogènes et des sels d'argent dans différents solvants non aqueux.

Historique. — Les réactions entre halogènes et sels d'argent ont été étudiées depuis longtemps. En effet, la première publication remonte à 1836, mais le but de ces premiers travaux (15) (16) (17) (18) (19) (20)

n'était pas de rechercher le caractère positif des halogènes. Ces études ont été faites surtout sur les sels organiques d'argent et avaient le but suivant ainsi résumé :

L'iode en agissant sur les sels d'argent des acides organiques fixerait l'argent à l'état d'iodure d'argent; l'acide organique formerait alors, au moins momentanément, un radical libre qui pourrait avoir une très grande réactivité.

La réaction serait :

$$2RCOOAg + I_2 = 2ROOC^- + 2AgI.$$

La plupart des études faites ne tiennent pas compte de cette réaction hypothétique et n'étudient que les produits finals.

En 1892, A. Simonini (21) (22) a montré qu'il y avait formation d'un corps intermédiaire qu'il a pu cristalliser à partir d'une solution dans l'éther de pétrole. Simonini explique la formation du complexe intermédiaire par la réaction :

$$2RCOOAg + I_2 = (RCOO)_2Ag, I + AgI.$$

Ce complexe contient l'iode à l'état positif, sa décomposition par l'eau produit de l'acide libre, de l'iodure d'argent et de l'iodate d'argent, suivant la réaction :

$$3(RCOO)_2Ag, I + 3H_2O = 6RCOOH + 2AgI + AgIO_3.$$

Ch. Prévost (23) reprit l'étude du complexe iodo-argento-benzoïque ; il explique son action sur la solution neutre d'iodure de potassium par l'équation :

$$(C_6H_5COO)_2Ag, I + 2IK = I_2 + AgI + 2C_6H_5COOK.$$

D'autre part, Birckenbach et ses collaborateurs (24) (25) (26) (27) ont étudié les actions entre sels minéraux et iode et entre sels minéraux et brome dans différents solvants non aqueux : acide sulfurique concentré, éther, benzène, etc... Ils ont étudié surtout la fixation du corps intermédiaire sur les corps ayant une double liaison, comme le cyclohexène, l'éthylène, etc...

Enfin, M. I. Uschakow (28) (29) (30) a étudié l'action du nitrate d'argent sur l'iode en solution dans l'alcool méthylique absolu ; c'est lui qui a signalé la formation de nitrate d'iode dans cette solution.

Etude du complexe iodo-argento-acétique et du complexe iodo-argento-benzoïque.

Comme nous l'avons vu dans la partie historique, ces complexes n'ont pas été étudiés en fonction de l'iode positif monovalent qu'ils contiennent, mais pour étudier leur action sur les corps organiques et sur les doubles liaisons de ces corps.

Nous avons repris l'étude de ces complexes, qui semblent d'ailleurs être les plus stables des corps contenant de l'iode positif monovalent.

Méthode de préparation. — Nous opérons dans un ballon muni d'un agitateur à joint de mercure afin d'éliminer tout contact entre le mélange réagissant et l'humidité de l'atmosphère ; le ballon est en outre muni d'une tubulure latérale comportant une ampoule à brome Nous introduisons le sel d'argent préalablement desséché et pulvérisé finement, puis environ 30 à 40 cm^3 de benzène séché sur sodium et fraîchement distillé. Nous versons dans l'ampoule à brome une solution d'iode dans le benzène. Le rapport entre les quantités de sel d'argent et d'iode est de deux molécules de sel d'argent pour une molécule d'iode.

Nous mettons en marche l'agitateur afin de mettre le sel d'argent en suspension et nous introduisons goutte à goutte la solution d'iode. Celle-ci se décolore et à côté de la suspension de sel d'argent nous pouvons apercevoir la formation d'un précipité jaunâtre. A la fin de la réaction nous chauffons le ballon jusqu'à 50° C. Nous arrêtons l'agitateur, et nous laissons déposer le précipité ; nous décantons alors très rapidement la solution benzénique dans un ballon que nous bouchons immédiatement avec un bouchon rodé. Nous mettons ce ballon à refroidir dans de l'eau contenant des morceaux de glace. Le précipité resté dans le ballon où nous avons fait la préparation est lavé 5 à 6 fois avec du benzène anhydre et chaud. Le benzène est séparé à chaque fois par décantation. Nous filtrons le précipité ainsi lavé, dans un creuset en verre fritté ; nous relavons encore une fois le ballon et le précipité au benzène, ensuite à l'alcool, puis à l'eau légèrement acidulée à l'acide nitrique, et enfin à l'eau distillée. Le précipité séché à 110° est pesé. Ce résultat donne la quantité d'iodure d'argent formé pendant la réaction.

Pendant ce temps dans le ballon mis à refroidir nous apercevons la formation d'un dépôt, dépôt blanc à reflets jaunes. Après avoir versé la plus grosse partie de la solution surnageante, nous filtrons le précipité sur verre fritté n° 4 en munissant notre appareil à filtration d'un système empêchant le contact du corps formé avec l'humidité atsmosphérique. Le précipité est ensuite séché à l'aide d'un courant d'air préalablement desséché et légèrement chauffé, puis il est soumis à deux analyses chimiques.

Première analyse. — Décomposition du complexe par une solution d'iodure de potassium. Nous avons prélevé un échantillon du complexe et nous l'avons pesé dans un pèse filtre à l'abri de l'humidité. Traité par la solution d'iodure de potassium, le complexe se décompose ; nous obtenons un précipité d'iodure d'argent et une solution d'iode. La quantité d'iodure d'argent formée est déterminée par gravimétrie et l'iode libéré est dosé par une solution de thiosulfate de potassium.

Deuxième analyse. — Décomposition du complexe par l'eau. Nous versons dans de l'eau une quantité pesée du complexe et nous chauffons légèrement la solution pour hâter la décomposition. Nous obtenons encore un préci-

pité d'iodure d'argent et une solution oxydante. L'iodure d'argent est ici aussi déterminé par gravimétrie et le pouvoir oxydant de la solution est mesuré après acidification de la solution par une solution sulfurique, en ajoutant de l'iodure de potassium puis du thiosulfate.

Résultats des analyses. — Les préparations du complexe acétique ont été faites en partant à chaque fois de 6,68 g d'acétate d'argent et de 5,08 g d'iode (1/50 du poids moléculaire), et les préparations du complexe benzoïque en partant de 9,16 g de benzoate d'argent et de 5,08 g d'iode.

La réaction est donnée par l'équation :

$$2RCOOAg + I_2 = (RCOO)_2AgI + AgI.$$

Nous avons trouvé, pour la quantité d'iodure d'argent formée dans la réaction, les résultats suivants :

1) ***Pour le complexe acétique.*** — Réaction entre 6,68 g d'acétate d'argent et 5,08 g d'iode. AgI obtenu : 1) 4,7208 g; 2) 4,8613 g; 3) 4,7562 g. AgI calc. : 4,6966 g.

2) ***Pour le complexe benzoïque.*** — Réaction entre 9,16 g de benzoate d'argent et 5,08 g d'iode. AgI obtenu : 1) 4,8072 g; 2) 4,8535 g; 3) 4,7847 g. AgI calc. : 4,6966 g.

D'après ces résultats nous pouvons voir que la quantité d'iodure d'argent obtenue est très proche de la quantité théorique. En effet la plus grande différence correspond à 3,5 p. 100 environ et la plus petite à 0,5 p. 100. Nous remarquons également que nous avons trouvé à chaque fois plus d'iodure d'argent que la quantité théorique. Cela peut s'expliquer du fait que le complexe n'est pas très soluble dans le benzène; une faible quantité de ce complexe peut se trouver mêlée au précipité d'iodure d'argent malgré le lavage au benzène chaud de celui-ci; de plus le complexe se décomposerait au moment du lavage à l'eau du précipité et augmenterait de ce fait légèrement la quantité d'iodure d'argent. Malgré cette légère différence entre les résultats analytiques et théoriques nous pouvons considérer que la réaction est quantitative. Quant au complexe même, il n'est pas possible de le récupérer quantitativement, et nous n'avons pas pesé la quantité obtenue; d'ailleurs dans ces préparations nous avons mis tous nos soins à obtenir des échantillons les plus purs possibles et non à obtenir un bon rendement.

Analyse du complexe. — Supposons que le complexe ait la formule $(RCOO)_2Ag, I$ comme l'avait décrit Simonini (21) (22); ce complexe contiendrait l'iode à l'état d'oxydation + 1, et sa décomposition dans

une solution d'iodure de potassium devrait se faire selon l'équation suivante :

$$(RCOO)_2AgI + 2IK = I_2 + AgI + 2RCOOK.$$

Nos analyses ont eu pour but de contrôler cette décomposition, et de la mettre en évidence. En examinant l'équation nous voyons que pour une molécule de complexe nous devons trouver une molécule d'iode et une molécule d'iodure d'argent. L'iode libre a été distillé et recueilli dans une solution d'iodure de potassium ; celle-ci a ensuite été dosée par le thiosulfate de potassium N/10. Nous avons filtré l'iodure d'argent de la solution restante, en nous servant d'un verre fritté n° 4 préalablement pesé. Le précipité a été alors lavé à l'eau légèrement acidulée à l'acide nitrique ; séché à 110° puis pesé.

Résultats analytiques

N°s	Prise d'essai	Iode libre trouvé en cm³ N/10	AgI trouvé en g	Iode libre théorique en cm³ N/10	AgI théorique en g
		Complexe acétique :			
1	0,2632	14,75	0,1666	14,91	0,1751
2	0,3142	17,10	0,2018	17,80	0,2090
3	0,2972	16,15	0,1890	16,84	0,1977
		Complexe benzoïque :			
1	0,3547	14,60	0,1694	14,92	0,1746
2	0,3156	12,85	0,1502	13,28	0,1553
3	0,4312	17,70	0,2086	18,14	0,2122

La bonne concordance des résultats trouvés et des résultats calculés montre que la décomposition de ces complexes par l'iodure de potassium se fait selon l'équation :

$$(RCOO)_2AgI + 2KI = I_2 + AgI + 2RCOOK.$$

Ce qui prouve d'ailleurs en même temps que l'iode contenu dans ces complexes est à l'état d'oxydation + 1.

Décomposition de ces complexes dans l'eau. — Comme nous l'avons vu dans la partie historique Simonini (21) (22) a signalé, sans donner les résultats de ses analyses, que ces complexes sont décomposés par l'eau en donnant de l'iodure et de l'iodate d'argent et l'acide organique correspondant. Prévost (23) a décrit la décomposition par l'eau du

complexe benzoïque et a signalé qu'il y a formation d'acide benzoïque, d'iodure d'argent, et que la solution reste pendant longtemps oxydante.

Nous avons repris l'analyse des produits de la décomposition par l'eau. En introduisant un peu du complexe dans de l'eau froide, l'eau se trouble par suite de l'iodure d'argent colloïdal formé, mais il n'y a pas apparition d'iode libre. En chauffant la solution, la quantité précipitée augmente et s'agglomère. Nous l'avons filtrée sur verre fritté puis lavée 5 à 6 fois à l'alcool à 95°. Ceci est important surtout dans le cas du complexe benzoïque, afin d'éliminer complètement l'acide benzoïque formé pendant la décomposition. Nous avons ensuite lavé le précipité à l'eau légèrement acidulée à l'acide nitrique, et enfin à l'eau distillée. Nous l'avons séché à 110° puis nous avons pesé l'iodure d'argent ainsi obtenu. La solution filtrée et les eaux de lavage ont été recueillies dans une fiole jaugée de 750 cm³, l'ensemble a été complété au niveau, et bien agité ; 250 cm³ ont été prélevés, acidulés avec une solution d'acide sulfurique, et traités par environ 2 g d'iodure de potassium ; l'iode libéré a été dosé par une solution décinormale de thiosulfate, et nous avons ramené les résultats à 750 cm³.

Résultats des analyses

Nos	Prise d'essai	AgI trouvé en g	Pouvoir oxydant trouvé en cm³ N/10	AgI calculé sur le rapport de	
				2 AgI pour 3 atom s d'iode	3 AgI
Pour le complexe acétique :					
1	0,4153	0,1785	23,25	0,1842	0,2763
2	0,6285	0,2725	35,40	0,2787	0,4181
3	0,5852	0,2539	32,55	0,2586	0,3880
Pour le complexe benzoïque :					
1	0,5335	0,1736	22,05	0,1750	0,2626
2	0,4722	0,1496	19,50	0,1550	0,2324
3	0,5826	0,1878	24,15	0,1911	0,2867

Nous avons vu que la décomposition de ces complexes par action de l'iodure de potassium, telle qu'elle est montrée par le résultat de nos expériences, nous avait amené à établir que l'iode dans le complexe est à l'état d'oxydation + 1. Nous pouvons donc supposer qu'il se forme de l'acide hypoiodique ou un hypoiodite pendant l'hydrolyse de

ces complexes. Nous savons que l'acide hypoiodique en milieu acide ou neutre se rétrograde selon l'équation :

$$5IOH = 2I_2 + HIO_3 + 2H_2O,$$

tandis que les hypoiodites en milieu alcalin, mais sans excès d'alcalin qui les stabilise, se dismutent selon l'équation :

$$3IOH = 2HI + HIO_3.$$

Comme pendant la décomposition de ces complexes il n'y a pas de libération d'iode, nous devons opter pour le second mode de décomposition.

Ainsi l'hydrolyse se ferait selon l'équation :

$$(RCOO)_2AgI + H_2O = AgOI + 2RCOOH$$
$$3AgOI = 2AgI + AgIO_3,$$

soit :

$$3(RCOO)_2AgI + 3H_2O = 2AgI + AgIO_3 + 2RCOOH.$$

Il s'agit maintenant de voir si les résultats trouvés correspondent à cette décomposition.

D'après les résultats analytiques nous voyons que :

1) La totalité de l'argent et de l'iode n'est pas précipitée à l'état d'iodure d'argent, il n'y en a seulement que les deux tiers.

2) Le pouvoir oxydant de la solution correspond, aux erreurs de dosage près, à la quantité d'iodate qui doit se former pendant la réaction.

Nous avons constaté qualitativement, d'autre part, qu'après avoir séparé l'iodure d'argent formé, le filtrat contenait encore de l'argent (de l'iodure de potassium ajouté précipite de l'iodure d'argent) et de l'iode (une solution de bisulfite ajoutée précipite de l'iodure d'argent). Nous pouvons donc dire que la décomposition par l'eau du complexe iodo-argento-acétique ou benzoïque se fait suivant l'équation donnée plus haut et déjà avancée par Simonini.

Le pouvoir oxydant de la solution signalé par Prévost (23) provient de l'iodate formé.

En conclusion, nous avons montré d'après les résultats de nos analyses chimiques que les complexes iodo-argento-acétique et benzoïque :

1) contiennent de l'iode à l'état d'oxydation + 1 en accord avec Simonini et Prévost,

2) se décomposent dans une solution aqueuse d'iodure de potassium selon l'équation :

$$(RCOO)_2AgI + 2KI = I_2 + AgI + 2RCOOK$$

en accord avec Prévost.

3) s'hydrolysent suivant l'équation :

$$3(RCOO)_2AgI + 3H_2O = 2AgI + AgIO_3 + 6RCOOH$$

comme l'avait avancé Simonini.

Formation de sels d'iode et de brome positifs dans les alcools. — Comme nous l'avons vu dans la partie historique, c'est Uschakow et ses collaborateurs (28) (29) (30), qui ont les premiers étudié l'action des sels d'argent sur l'iode et le brome dissous dans l'alcool. Ils ont signalé la formation de sel d'iode ou de brome positif monovalent dans cette réaction.

Nous avons repris l'étude de cette réaction (31).

Dans nos essais préliminaires, nous avons constaté, qu'en mélangeant les quantités équivalentes de nitrate d'argent et d'iode, dissoutes dans l'alcool éthylique, la solution d'iode ne se décolore pas complètement, ou si elle se décolore momentanément, la couleur de la solution d'iode revient peu à peu. Ces essais nous ont montré que la réaction n'est pas uniquement une réaction entre les ions présents dans les solutions, cette réaction serait :

$$I^+ + I^- + Ag^+ + NO_3^- = AgI + INO_3$$

mais qu'il y a aussi des réactions secondaires. Pour étudier cette réaction, nous avons fait agir une solution de nitrate d'argent dans l'alcool éthylique absolu sur une solution d'iode dans le même solvant.

Réaction de $\alpha AgNO_3 + \beta I_2$ ***ou*** $\alpha < \beta$. — Dans le cas où le nombre de molécules de nitrate d'argent mis en présence d'iode est plus faible que le nombre de molécules d'iode, nous constatons une précipitation d'iodure d'argent, mais tandis que la couleur de la solution aux faibles teneurs en nitrate d'argent ne semble pas changer, elle diminue d'intensité lorsque les concentrations se rapprochent de l'équimolécularité.

Nous avons fait pour cette réaction deux sortes de mesures :

1) Nous avons mesuré la quantité d'iodure d'argent formée :

$$(I_2 + AgNO_3 = AgI + INO_3).$$

2) Nous avons mesuré la quantité d'iode positif formée, par dosage iodométrique, après action de l'iodure de potassium sur la solution :

$$(INO_3 + KI = I_2 + KNO_3).$$

La quantité d'iodure d'argent a été dosée gravimétriquement. Nous avons filtré chaque fois la solution exactement après 10 minutes. Nous avons pris immédiatement deux échantillons de 10 cm^3 du filtrat. A l'un de ces échantillons nous avons ajouté une solution d'iodure de potassium et d'acide sulfurique dilué, puis nous avons dosé l'iode par le thiosulfate. A l'autre échantillon nous avons ajouté une solution de nitrate d'argent et d'acide sulfureux, qui réduit l'iode à l'état d'iodure,

et nous avons pesé le précipité d'iodure d'argent. La différence calculée en iode donne la quantité d'iode positif monovalent présent dans la solution.

Résultats

Nos	Poids de :		Poids du précipité : AgI		Quantité I+	
	I_2 mis en présence	$AgNO_3$	trouvé	calculé	trouvé	calculé
1	0,3909	0,0147	0,0188	0,0203	0,0097	0,0110
2	0,3909	0,0294	0,0392	0,0406	0,0220	0,0219
3	0,3909	0,0441	0,0600	0,0609	0,0312	0,0329
4	0,3909	0,0589	0,0798	0,0812	0,0410	0,0439
5	0,3909	0,0736	0,1011	0,1016	0,0535	0,0549
6	0,3909	0,0883	0,1189	0,1219	0,0629	0,0659
7	0,3909	0,1030	0,1406	0,1422	0,0732	0,0768
8	0,3909	0,1177	0,1610	0,1625	0,0862	0,0878

D'après ces résultats nous voyons que dans le cas où la quantité stœchiométrique de nitrate d'argent est inférieure à la quantité d'iode, la réaction doit être :

$$AgNO_3 + I_2 = AgI + INO_3.$$

Réaction de $\alpha AgNO_3 + \beta I_2$ ***où*** $\alpha > \beta$. — Pour cette réaction nous avons fait les dosages suivants :

1) Nous avons pesé la quantité iodure d'argent formée :

$$(I_2 + AgNO_3 = AgI + INO_3)).$$

2) Nous avons mesuré la quantité d'iode positif formée par l'action de la solution d'iodure de potassium sur la solution préparée :

$$(INO_3 + KI = I_2 + KNO_3).$$

En examinant les résultats, nous voyons que les données d'analyse ne correspondent plus avec les quantités conformes à l'équation stœchiométrique, nous avons beaucoup plus d'iodure d'argent précipité que la quantité qui correspondrait à l'équation :

$$AgNO_3 + I_2 = AgI + INO_3.$$

Nous voyons donc que la réaction ne s'arrête pas à ce degré, mais qu'en présence d'un excès de nitrate d'argent la précipitation de

l'iodure d'argent continue, c'est-à-dire que plus de la moitié de l'iode précipitée à l'état d'iodure d'argent. Faisons maintenant la comparaison entre le dosage d'iode positif et les quantités d'iode qui devraient rester

Résultats

Nos	Poids de :		Poids de : AgI		Poids d'iode positif	
	I_2 mis en présence	$AgNO_3$ mis en présence	trouvé	calculé	trouvé	calculé (*)
1	0,1303	0,1472	0,1410	0,1246	0,0603	0,0672
2	0,1173	0,1472	0,1235	0,1084	0,0539	0,0585
3	0,1042	0,1472	0,1127	0,0964	0,0483	0,0520
4	0,0912	0,1472	0,0981	0,0844	0,0425	0,0456
5	0,0782	0,1472	0,0867	0,0723	0,0381	0,0390
6	0,0651	0,1472	0,0665	0,0601	0,0311	0,0322
7	0,0521	0,1472	0,0562	0,0481	0,0248	0,0260
8	0,0391	0,1472	0,0380	0,0361	0,0216	0,0194
9	0,0261	0,1472	0,0252	0,0240	0,0140	0,0129
10	0,0130	0,1472	0,0090	0,0120	0,0076	0,0074

(*) Calculé = d'après l'équation stœchiométrique :

$$AgNO_3 + I_2 = AgI + INO_3.$$

dans la solution, premièrement d'après l'équation stœchiométrique et, deuxièmement, d'après la quantité d'iodure d'argent précipité.

D'après ces résultats nous voyons que l'analyse de la solution donne des chiffres intermédiaires entre les valeurs théoriques, calculées à partir de l'équation $I_2 + AgNO_3 = AgI + INO_3$ et les valeurs que nous avons calculées d'après la quantité d'iodure d'argent pesée (sauf pour l'échantillon 10 ; mais dans ce cas étant donnée la faible quantité d'iode à doser les erreurs d'analyse sont plus grandes). La quantité d'iode effectivement restée dans la solution doit correspondre à la quantité trouvée par différence entre la quantité initiale et la quantité précipitée comme iodure d'argent. Uchakow (29) a déjà signalé que la réaction n'est pas stœchiométrique. Il suppose que celle-ci se fait en deux étapes :

1° $$I_2 + AgNO_3 = AgI + INO_3$$

2° $$2INO_3 + AgNO_3 = AgI + I(NO_3)_3.$$

En supposant maintenant que la réaction se fasse selon les deux équations ci-dessus, la quantité d'iode positif dosée par action sur une solution d'iodure de potassium devrait correspondre à la quantité

initiale. En effet l'iode positif monovalent libère une molécule d'iode et le trivalent deux molécules, c'est-à-dire la quantité nécessaire pour leur formation. Nous n'avons pas retrouvé les quantités initiales par ce

Nos	1	2	3	4	5
Iode positif dosé . .	0,0603	0,0539	0,0483	0,0425	0,0381
Iode restant théorique.	0,0672	0,0585	0,0520	0,0456	0,0390
Iode restant d'après AgI.	0,0541	0,0506	0,0433	0,0382	0,0313
Nos	6	7	8	9	10
Iode positif dosé . .	0,0311	0,0248	0,0216	0,0140	0,0076
Iode restant théorique.	0,0324	0,0260	0,0194	0,0129	0,0064
Iode restant d'après AgI.	0,0292	0,0217	0,0186	0,0125	0,0081

dosage, mais des quantités inférieures, par conséquent nous avons constaté une disparition d'iode positif dans la solution, ce qui nous montre, d'ailleurs, que des réactions secondaires ont lieu dans la solution. Toutefois nous pouvons considérer que la quantité d'iode effectivement restée dans la solution est égale à la quantité initiale moins la quantité précipitée sous forme d'iodure d'argent. Ceci nous permet de calculer la quantité d'iode positif trivalent présent par le raisonnement suivant :

1° Si la totalité de l'iode positif présent dans la solution est à l'état d'oxydation plus un, le pouvoir oxydant de l'iode exprimé en normalité correspond à la concentration de l'iode dans la solution exprimée également en normalité.

2° Tandis que si la totalité d'iode est à l'état d'oxydation plus trois, le pouvoir oxydant de l'iode exprimé en normalité est trois fois plus fort que sa concentration exprimée en normalité. Dans le premier cas nous aurons pour la quantité d'iode : iode initial, iode précipité sous forme d'iodure d'argent soit a g, et pour le pouvoir oxydant la quantité

équivalente, mais comme celui-ci est mesuré par iodométrie il sera également a g. Dans le second cas, la quantité d'iode est encore a g, mais le pouvoir oxydant de l'iode correspond à $3a$ g. Dans nos expériences nous avons obtenu des quantités qui sont supérieures à a g et inférieures à $3a$ g. Il doit donc s'agir ici d'un mélange d'iode positif monovalent et trivalent. Un simple calcul nous permet de trouver le pourcentage d'iode trivalent. Si le pouvoir oxydant est égal à b g, ou $a < b < 3a$:

$$\text{I}^{+++} \text{ p. 100} = \frac{100(b - a)}{2a}.$$

En calculant suivant cette équation le p. 100 de l'iode trivalent nous obtenons les résultats suivants :

N°s . . .	1	2	3	4	5	6	7	8	9
p. 100 I+++	5,7	3,3	5,7	5,5	10,9	3,2	7,1	8,0	6,0

Nous avons également étudié la variation de la quantité d'iode positif trivalent dans la solution en fonction du temps ; on obtient les résultats suivants :

Diminution de I^{+++} *avec le temps dans une réaction entre* I_2 *et* $AgNO_3$ *dans l'alcool éthylique absolu :*

N°s	Temps entre la précipitation et la filtration	I+++ p. 100
1	30 minutes	26,1 p. 100
2	60 »	23,3 »
3	120 »	14,2 »
4	240 »	4,1 »

Nous avons constaté, qu'avec la disparition de l'iode positif dans la solution, apparaît de l'aldéhyde dont la quantité croît en fonction de la quantité d'iode positif disparu. Nous avons refait ces mêmes expériences dans les alcools méthylique, éthylique, propylique, butylique et nous avons trouvé qu'il y a formation de l'aldéhyde, mais sa vitesse de for-

mation dépend légèrement du nombre de carbone de l'alcool. La vitesse diminuant très faiblement d'ailleurs quand le nombre de carbone augmente.

Conclusion. — Nous avons montré que la réaction de l'iode avec le nitrate d'argent (ou le sulfate d'argent) dans les alcools donne lieu à la réaction instantanée et stœchiométrique :

$$I_2 + AgNO_3 = INO_3 + AgI.$$

Mais au début des réactions secondaires se produisent :

1) elles donnent de l'iode positif dans un état d'oxydation plus élevé que + 1 ;

2) elles oxydent le solvant. La vitesse d'oxydation du solvant par l'iode positif est fonction de la nature de l'alcool.

CHAPITRE III

Préparation de sels d'halogène positif monovalent par les échangeurs de cations.

Nous avons supposé que si les ions I^+ ou Br^+ existent en solutions alcooliques de INO_3 et $BrNO_3$, ils doivent pouvoir être fixés par les échangeurs de cations. Nous avons utilisé pour notre étude l'échangeur de cations Amberlite IR 100 H et nous avons travaillé à l'équilibre.

L'Amberlite IR 100 H est une résine sulfonée, polymère phénol formol à groupes sulfonés fixés sur le noyau. On peut symboliser cette résine par RSO_3H, l'hydrogène seul est inchangeable ou plus exactement l'ion H^+.

Mode d'opération. — Pour effectuer les expériences nous avons dû nous servir de résine ne contenant plus aucune trace d'humidité.

Les solutions de INO_3 et de $BrNO_3$ ont été préparées comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent. La détermination de l'iode positif ou du brome positif présent dans la solution a été faite sur une partie aliquote par iodométrie comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent. L'échangeur traité à l'alcool est desséché à l'aide de tortillons de papier-filtre ; on introduit alors 100 cm^3 de la solution préparée. Le reste de la solution est gardé comme témoin. Après trois heures d'agitation la solution est séparée de la résine. 10 cm^3 sont prélevés pour déterminer la quantité d'halogène positif restante ; nous avons également dosé la solution témoin. Ayant séparé la solution, nous avons éliminé par lavages successifs à l'alcool toute trace d'halogène positif qui aurait pu se trouver simplement absorbé sur la résine.

Les lavages ont été poursuivis jusqu'au moment où quelques gouttes de l'alcool de lavage ne bleuissent plus une solution d'iodure de potassium et d'amidon. La résine est alors séchée à l'aide de tortillons de papier-filtre puis 100 cm^3 d'alcool saturé d'iodure de potassium et quelques cristaux d'iodure de potassium ont été ajoutés. Le tout est agité 20 minutes, puis la solution est décantée ; on dose sur une partie aliquote la quantité d'iode libérée.

Expériences. — Pour nos expériences nous avons utilisé une solution de INO_3 contenant 0,253(4) g de INO_3 par litre et une solution de $BrNO_3$ contenant 0,186(3) g de $BrNO_3$ par litre.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

Pour INO_3 :

N°s	Solution initiale contenant x g de INO_3 pour 100 cm^3	Après échange	Quantité récupérée sur la résine	Solution témoin en fin d'expérience
1	0,025 (3)	0,011 (1)	0,008 (8)	0,021 (5)
2	0,025 (3)	0,009 (6)	0,008 (2)	0,021 (5)
3	0,025 (3)	0,010 8)	0,009 (3)	0,021 (5)

Pour $BrNO_3$:

N°s	Solution initiale contenant x g de $BrNO_3$ pour 100 cm^3	Après échange	Quantité récupérée sur la résine	Solution témoin en fin d'expérience
1	0,018 (6)	0,007 (4)	0,005 (5)	0,015 (0)
2	0,018 (6)	0,007 (8)	0,005 (0)	0,015 (0)
3	0,018 (6)	0,008 (5)	0,005 (8)	0,015 (0)

Comme le montrent ces expériences, il y a possibilité d'échanger les ions positifs d'iode et le brome contre les ions H^+ de l'Amberlite IR 100 H. Les résultats montrent qu'on a une certaine « perte » d'ions au cours des opérations ; mais nous constatons que dans les solutions témoins elles-mêmes la quantité de I^+ ou de Br^+ diminue aussi, par suite de l'instabilité de ces ions et de leur action sur l'alcool même. Le but de ces expériences était de montrer uniquement la possibilité de fixer les ions I^+ et Br^+ sur l'Amberlite IR 100 H. ce que nous avons vérifié.

Fixation de l'iode et du brome positifs monovalents sur Amberlite IR 100 H à partir d'une solution alcoolique.

Oddo (32) a montré que les solutions d'iode dans l'alcool absolu sont conductrices. Il suppose que l'iode se dissocie en ions de signe contraire :

$$I_2 = I^+ + I^-$$

ou :

$$2I_2 = I^{+++} + 3I^-$$

ou :

$$2I_2 = I_3^+ + I^-.$$

Nous avons supposé que si l'ion I^+ existe dans la solution alcoolique, il pouvait être fixé par un échangeur de cations.

Dans cette étude nous avons encore travaillé à l'équilibre.

100 cm³ d'alcool absolu contenant 0,558(4) g d'iode sont agités avec 10 g d'Amberlite IR 100 H ; après établissement de l'équilibre, la solution alcoolique ne contient plus que 0,494(9) g de I_2. La disparition de 0,063(5) g de I_2 peut s'expliquer soit par adsorption, soit par échange ionique.

Supposons qu'il y ait eu échange ionique. Dans ce cas la solution d'iode doit contenir maintenant de l'acide iodhydrique par suite de l'équilibre :

$$RH + I^+ + I^- = R^-I^+ + H^+I^-.$$

Pour permettre de vérifier l'apparition de l'acidité dans la solution, nous avons ajouté 10 cm³ d'eau à 1 cm³ de la solution alcoolique après échange ; le *p*H de la solution initiale est de 5,9, tandis que celui de la solution après échange est de 3,9. Il y a donc apparition d'ions H^+ dans la solution, ce qui confirme notre hypothèse.

Une seconde confirmation nous est fournie par l'analyse chimique. Après établissement de l'équilibre nous avons dosé dans la solution surnageant l'échangeur : l'iode libre et l'iode total ; la différence des deux déterminations nous donne la quantité d'anions I^- dans la solution.

Nous avons dosé l'iode libre par une solution N/10 de thiosulfate de sodium et l'iode total en réduisant l'iode libre par SO_2 à l'état de I^-, comme AgI.

Nous avons ainsi obtenu 0,494(9) g d'iode libre et 0,525(4) d'iode total. La différence 0,030(5) g donne la quantité d'iode I^- dans la solution. Cette quantité devrait correspondre à la moitié de l'iode libre disparu de la solution initiale, si la relation $RH + I_2 = RI + HI$ est

vérifiée, mais elle est inférieure de 0,001(2) g. Par suite cette analyse montre que l'Amberlite IR 100 H a dû échanger 0,030(5) g du cation I^+ et adsorber 0,002(4) g de I_2.

Une autre analyse nous a permis de déceler la présence d'ions I^+ fixés par l'échangeur. Voici comment nous avons procédé. Nous avons lavé l'échangeur, précédemment traité par la solution d'iode, avec de l'alcool absolu jusqu'à disparition de toute trace d'iode dans l'alcool de lavage ; puis nous avons soumis l'échangeur à l'action d'une solution saturée d'iodure de potassium (dans l'alcool absolu). L'équilibre suivant s'établit :

$$R{-}I^+ + K^+I^- = R{-}K^+ + I_2.$$

Il y a libération d'iode. Le dosage de cet iode donne 0,041(0) g de I_2. La moitié de cette quantité devrait correspondre aux 0,030(5) g d'ions I^+. La faible quantité d'iode désorbée peut s'expliquer :

1) par le fait que pendant le lavage à l'alcool absolu il se produit une faible alcoolyse du cation iode ;

2) par une fixation d'iode en faible quantité sur la charpente de ces résines bien que celles-ci soient très résistantes à l'action des halogènes.

Nous avons repris la même expérience avec une solution de Br_2 dans l'alcool absolu et avec le même échangeur. L'expérience ayant été conduite de la même façon que dans le cas de l'iode, avec une solution contenant 0,303(6) g de Br_2 pour 100 cm^3 d'alcool absolu, nous avons trouvé les résultats suivants :

Brome libre disparu dans la solution initiale : 0,039(9) g,
Brome libre dans la solution après échange : 0,263(g) g,
Brome total : 0,282(7) g.

Ceci correspond à 0.019 (0) g de cations Br^+ échangés et 0,001(9) g de brome moléculaire adsorbé.

Après lavage par l'alcool absolu de l'échangeur ainsi chargé, celui-ci est mis en présence de la solution d'iodure de potassium ; il libère du brome et de l'iode correspondant à 0,017(6) g de cation brome Br^+. Malgré la purification du brome employé pour ces expériences le *p*H de la solution initiale était déjà de l'ordre de 1,5 (il était pris en ajoutant 1 cm^3 de la solution de Br_2 à 10 cm^3 d'eau distillée). Cependant nous avons pu tout de même noter une diminution de 0,3 unité *p*H dans la solution après l'échange.

Il est intéressant de noter que si nous faisons les calculs en molarités pour l'iode et pour le brome, nous avons sensiblement le même nombre d'atomes échangés à l'équilibre dans les mêmes conditions.

Ainsi nous avons mis en évidence l'existence des ions I^+ et Br^+ dans les solutions d'iode et de brome dans l'alcool absolu. Nous avons égale-

ment mis en évidence la possibilité d'échanger l'ion H^+ de l'Amberlite IR 100 H contre ces cations.

On peut effectuer la récupération de l'halogène positif fixé sur la résine, en traitant celle-ci par un acide dissous dans l'alcool absolu. Nous avons pu obtenir ainsi une solution de sulfate d'iode dans l'alcool absolu. Cette solution présentait les mêmes caractères que celles préparées par d'autres procédés. En opérant comme précédemment nous avons fixé 0,030 g d'I^+ sur 10 g d'Amberlite IR 100 H. Après lavage à l'alcool absolu de cet échangeur ainsi chargé nous lui avons ajouté 100 cm^3 d'une solution d'acide sulfurique 0,11 N dans l'alcool absolu. La solution redonne à l'équilibre 0,022 g de cation I^+ qui correspondent à 0,030 g de sulfate d'iode I_2SO_4, c'est-à-dire à 73 p. 100 du rendement théorique.

Grâce à cette méthode on peut préparer les sels d'iode ou de brome positif avec l'acide correspondant; et cela si les solutions sont rigoureusement exemptes d'eau et si l'activité des ions H^+ y est suffisamment grande pour effectuer l'échange.

Conclusion. — Nous avons montré dans ce chapitre :

1) qu'on peut fixer sur l'échangeur de cations (Amberlite IR 100 H) les ions I^+ et Br^+ ; ceci par simple échange ionique à partir d'une solution de sels d'halogène positif dans l'alcool absolu, et en excluant toute humidité pendant les opérations ;

2) que I^+ et Br^+ se fixent sur l'échangeur même si l'on part d'une solution d'iode ou de brome dans l'alcool absolu. Ceci prouve en même temps leur existence dans cette solution ;

3) qu'on peut préparer une solution contenant de faibles quantités de sels d'iode ou de brome positifs monovalents en éluant l'I^+ ou le Br^+ fixé sur la résine par une solution d'acide dans l'alcool absolu ; et que l'on peut, par la même méthode passer d'un sel d'halogène positif à un autre sel d'halogène positif.

CHAPITRE IV

Etude des complexes des sels d'halogènes monovalents avec la pyridine.

Historique. — Carlsohn (33) (34) (35) a signalé en 1932 la possibilité de préparer des sels d'iode positif monovalent en le complexant par la pyridine, ou par d'autres composés de la série pyridique. Il est

partie de l'idée que l'acide hypoiodeux était une base très labile et pouvait être stabilisé par la pyridine. Il admettait qu'à cette base très labile correspondaient des sels instables. Ces sels pouvaient être également stabilisés par la pyridine, Carlsohn a ainsi préparé le nitrate, l'acétate, le benzoate, etc., d'iode monovalent, complexés par une ou deux molécules de pyridine.

Uschakow et Tchistow (30) ont repris la préparation de ces corps en 1935 et Zingaro, Goodrich, Kleinberg et Vanderwet (36) tout récemment.

Carlsohn a déjà signalé qu'on peut également employer la β-picoline, la 2,4-lutidine, la 2,6-lutidine, la 2,4,6-collidine pour stabiliser l'iode positif monovalent,

Zingaro et al. (36) ont aussi préparé les complexes de l'α et de la β-picoline.

Préparation. — Les sels pyridiques d'iode positif monovalent ont été en général préparés en traitant le sel d'argent de l'anion désiré avec la quantité d'iode équivalente ; ceci dans un solvant non aqueux avec un léger excès de pyridine. Ces corps ayant été étudiés de façon très critique leur existence ne peut être mise en doute. D'ailleurs indépendamment des auteurs qui ont étudié les sels pyridiques d'iode monovalent, Audrieth et Birr (37) ont démontré par des mesures de conductivité la présence des ions IPy^+ (Py = pyridine) dans les solutions pyridiques d'iode. Ce fait a été confirmé par Kortüm et Wilski tout récemment (38).

Nous avons refait ces préparations de façon à nous rendre compte des difficultés, et de la stabilité relative que présentaient ces corps. Nous avons essentiellement préparé les complexes pyridiques du nitrate et du benzoate d'iode monovalent. Dans leur préparation nous avons utilisé les sels d'argent correspondants : nitrate et benzoate d'argent en quantités équivalentes à l'iode employé ; ceci dans une solution chloroformique, en y ajoutant la quantité équivalente de pyridine. Nous avons fait la préparation dans un ballon muni d'un agitateur avec joint hermétique et deux tubulures latérales, l'une comportant une ampoule à brome, l'autre un tube desséchant pour permettre d'équilibrer la pression à la pression atmosphérique.

Dans le ballon nous avons versé :

50 cm^3 de chloroforme complètement sec.
1/20 de molécule de nitrate d'argent ou de benzoate d'argent.
1/20 de molécule de pyridine.

On sait que les sels d'argent ne sont pas solubles dans le chloro-

forme, mais la pyridine complexe l'ion argent et ce complexe est soluble dans le chloroforme.

Dans l'ampoule à brome nous avons versé une solution chloroformique d'iode contenant 1/20 de molécule d'iode. Cette solution a été obtenue en ajoutant à la quantité pesée d'iode du chloroforme jusqu'à dissolution complète. Avant de commencer la préparation nous avons refroidi le ballon contenant la solution de sel d'argent dans un mélange réfrigérant de glace pilée et de carbonate de potassium. Quand le ballon a pris la température du mélange (variant entre — 20° et — 25° C) au bout d'un quart d'heure environ, nous avons introduit la solution d'iode goutte à goutte en agitant la solution et de façon que l'opération dure environ une demi-heure. Dès les premières gouttes versées la solution d'iode se décolore, et on aperçoit la formation du précipité d'iodure d'argent. Ce phénomène se poursuit jusqu'à la fin de l'opération. A ce moment gardant l'ensemble de l'appareil à la température la plus basse possible, on filtre l'iodure d'argent formé sur verre fritté n° 4 à l'abri de l'humidité. Au filtrat toujours conservé dans le mélange réfrigérant, on ajoute environ son volume d'éther de pétrole complètement anhydre, le complexe précipite alors. Il a un aspect jaune pulvérulent si l'expérience a été bien menée à l'abri de l'humidité et avec les proportions des réactifs indiquées précédemment.

Si pendant la préparation les mélanges réactants ont été en contact avec l'humidité de l'air, ou si le mélange utilisé contenait plus de pyridine que la quantité nécessaire à la formation du complexe, on obtient alors au fond du ballon une masse jaune très visqueuse. Cette masse contient de l'iode positif monovalent, de la pyridine et de l'anion utilisé, mais on ne peut purifier ce produit et le corps préparé ne peut être récupéré. Quand la préparation a été bien menée le précipité peut être filtré sur verre fritté n° 4, naturellement à l'abri de l'humidité. Il peut être alors lavé d'abord avec un mélange 1/1 de chloroforme et d'éther de pétrole puis à l'éther de pétrole pur. Le produit ainsi obtenu a été conservé à l'abri de l'humidité dans un dessiccateur à acide sulfurique. Nous avons prélevé une prise d'essai, sur laquelle nous avons dosé le pouvoir oxydant de l'iode par son action sur une solution d'iodure de potassium à 5 p. 100, légèrement acidifiée par de l'acide sulfurique.

La quantité d'iode positif est déterminée ainsi selon l'équation :

$$I^+ + I^- = I_2.$$

De la quantité d'iode positif obtenu on détermine le poids de complexe correspondant.

Nous avons recherché qualitativement l'anion et la pyridine sur une autre prise d'essai.

Selon les résultats des analyses nous voyons qu'il s'agit ici de complexes de l'iode positif monovalent.

Résultats des analyses

Exp.	Prise d'essai	I+ dosé	Poids de IPy NO_3 calculé à partir de I+ dosé	Poids de IPy_2NO_3 calculé à partir de I+ dosé
1	0,6921	0,2537	0,5356	0,6939
2	0,5387	0,1947	0,4110	0,5325
3	0,6798	0,2492	0,5261	5,6816

Exp.	Prise d'essai	I+ dosé	Poids de IPy $OOCC_6H_5$ calculé à partir de I+ dosé	Poids de IPy_2 $OOCC_6H_5$ calculé à partir de I+ dosé
1	0,5498	0,2157	0,5558	0,6934
2	0,7127	0,2782	0,7169	0,8944
3	0,4587	0,1792	0,4618	0,5761

DEUXIÈME PARTIE

CHAPITRE PREMIER

Principe des analyses de corps contenant de l'iode à l'état d'oxydation + 3.

La décomposition par l'eau. — D'une façon générale nous pouvons dire que la plupart des hydroxydes sont amphotères, c'est-à-dire qu'ils peuvent se manifester soit comme une base en donnant des cations stables en milieu acide, soit comme un acide en donnant des anions stables en milieu alcalin. Plus l'acide est fort, plus l'anion est stable ; plus la base est forte, plus le cation correspondant est stable. D'autre part, une règle générale veut que les ions simples soient d'autant plus acides que la valence de l'élément est plus élevée.

Les ions très acides, qui sont tous des cations, n'existent qu'en milieu

acide ; dès que la concentration des ions hydroxyles est suffisante ils s'hydrolysent en donnant des hydroxydes par fixation des OH^- (4).

Dans le cas particulier de l'iode, nous savons que I^+ est déjà très acide et qu'il n'existe que dans les milieux très acides. I^{+++} étant à une valence plus élevée que I^+ son acidité doit être plus grande encore, et il doit s'hydrolyser déjà dans un milieu où la concentration des ions OH^- est encore assez faible. Dans l'eau il s'hydrolyse en donnant :

$$I^{+++} + 3H_2O = I(OH)_3 + 3H^+. \qquad (1)$$

Mais $I(OH)_3$ n'étant pas stable dans l'eau, se dismute en donnant de l'iode libre, de l'acide iodique et de l'eau :

$$5I(OH)_3 = I_2 + 3HIO_3 + 6H_2O. \qquad (2)$$

C'est l'iode libre et l'acide iodique ainsi formé que nous dosons.

Nous voyons à partir de l'équation (2) que 2 atomes d'iode correspondent à 3 molécules d'acide iodique ; le rapport iode/acide iodique est donc de 2/3.

Ce rapport caractérise la décomposition par l'eau d'un composé contenant de l'iode à l'état d'oxydation + 3.

Détermination du degré d'oxydation de l'iode positif par action d'une solution acidulée d'iodure de potassium. — L'iode à chaque degré d'oxydation positif réagit sur la solution d'iodure de potassium acidulée en libérant de l'iode suivant les équations :

$$I^+ + KI = I_2 + K^+$$
$$I^{+++} + 3KI = 2I_2 + 3K^+$$
$$I^{++^{++}+} + 5KI = 3I_2 + 5K^+.$$

D'après ces équations nous voyons que le nombre d'atomes d'iode libérés est égal au degré d'oxydation plus un de l'iode.

Pour pouvoir déterminer le degré d'oxydation de l'iode par cette méthode, il faut connaître la quantité d'iode présente dans le composé.

Dosage de l'iode total contenu dans un composé contenant de l'iode à l'état d'oxydation positif. Méthode par réduction à l'état d'I_3^-. — En analyse, nous connaissons les propriétés réductrices de l'acide sulfureux envers de nombreux oxydants ; parmi ceux-ci se trouvent l'iode et les composés où il se trouve dans un état d'oxydation positif.

L'acide sulfureux réduit suivant l'équation :

$$SO_3H_2 + H_2O - 2\varepsilon^- = SO_4^{--} + 4H^+.$$

L'iode est ainsi réduit à l'état d'I^-, on dose en principe la quantité totale d'iode sous forme d'iodure d'argent.

Si l'iode n'existe dans le composé analysé que dans un seul état

d'oxydation nous pouvons, à l'aide des résultats des deux analyses effectuées, déterminer son degré d'oxydation ; mais si l'iode existe dans plusieurs états d'oxydation, nous n'obtenons ainsi que le degré d'oxydation moyen.

Mais il existe un autre procédé pour réduire les composés contenant de l'iode à l'état d'oxydation positif.

Réduction de l'iode de l'état d'oxydation positif à l'état I^0. — L'acide oxalique agit également comme réducteur envers les composés contenant de l'iode positif ; il agit suivant l'équation :

$$C_2O_4^{--} - 2e = 2CO_2.$$

Mais la réduction s'arrête dans ce cas à l'état d'oxydation I^0 ; nous obtenons la totalité de l'iode sous forme de I_2 qu'on peut ensuite doser par le thiosulfate.

Action de la potasse sur l'iode positif trivalent. — Au premier stade de la réaction il y a ici aussi formation d'hydroxyde :

$$I^{+++} + 3(OH) = I(OH)_3$$

qui n'étant pas stable se dismute. Cette dismutation produit de l'iodure de potassium et de l'iodate de potassium suivant l'équation :

$$3I(OH)_3 + 3KOH = KI + 2KIO_3 + 6H_2O.$$

Nous remarquerons ici la différence avec ce qui se passe dans l'hydrolyse en milieu neutre ou acide, où l'iode trivalent produit de l'iode libre et de l'acide iodique. En effet la décomposition de l'hydrolyse en présence de potasse s'arrête à un degré inférieur à celui obtenu en milieu neutre ou acide.

En milieu neutre ou acide le premier stade de la décomposition est la formation d'acides iodhydrique et iodique :

$$3I(OH)_3 = HI + 2HIO_3 + 3H_2O$$

l'acide iodhydrique formé réagit sur une partie de l'acide iodique en donnant de l'iode libre; tandis qu'en milieu alcalin cette réaction ne se fait pas, les ions formés sont stabilisés par le cation alcalin, et la réaction s'arrête à ce stade.

Nous avons préféré le dosage des produits de la décomposition par l'eau des corps à analyser, plutôt que le dosage centésimal direct des éléments contenus dans le corps ; et ceci parce que dans les cas considérés les produits de la décomposition donnent un renseignement précis

sur la nature même des corps, en même temps qu'ils permettent de calculer leur composition centésimale par un procédé indirect.

Nous avons également employé les autres réactions que nous avons signalées ci-dessus, lors du contrôle des propriétés des corps obtenus. Toutes les réactions sont pratiquement instantanées, sauf la réduction par l'acide oxalique qui s'amorce très difficilement, elle se fait très lentement et s'arrête presque, quand la solution est saturée d'iode ; en chauffant la solution pendant la réaction et en distillant en même temps l'iode formé, et en le recueillant dans une solution d'iodure de potassium nous pouvons effectuer la réaction quantitativement.

Nous voulons encore signaler, qu'en distillant l'iode et en le recueillant dans une solution d'iodure de potassium l'opération est rendue plus facile en employant un courant d'anhydride carbonique ou d'azote pour chasser l'iode.

CHAPITRE II

Oxydation de l'iode par l'acide nitrique concentré.

Historique. — Millon (39) en oxydant de l'iode finement pulvérisé par de l'acide nitrique concentré a obtenu un précipité jaune très volumineux, qui se décompose à l'humidité atmosphérique en donnant du I_2O_4.

Kammerer (5) considère ce composé comme étant de l'acide « iodonitrique ».

Kappeler (40) a repris l'étude du corps formé par oxydation de l'iode par l'acide nitrique très concentré ($D = 1,52$). Il déduit de ses analyses qu'il s'agit d'un composé contenant de l'iode positif trivalent ; il ne précise pas s'il s'agit du sel neutre $I(NO_3)_3$ ou du sel basique $IO(NO_3)$. Par analogie avec le sulfate d'iode il préfère la formule $IONO_3$.

Bahl et Partington (41) ont étudié également l'action de l'acide nitrique concentré sur l'iode, mais ces auteurs disent n'avoir obtenu par ce procédé que de l'anhydrique iodique I_2O_5.

Mode opératoire. — L'iode finement pulvérisé est agité avec 50 à 100 fois son poids d'acide nitrique. L'acide nitrique clair au début commence à se troubler au bout de 30 secondes environ ; un précipité jaune très volumineux se forme peu à peu. Avec quelques grammes d'iode la réaction est terminée au bout de 10 à 15 minutes. Le précipité doit être filtré immédiatement après la préparation parce que le corps formé se décompose sous la solution mère. Le précipité recueilli est imprégné d'acide nitrique, que nous n'avons pu éliminer complètement : l'acide

nitrique attaque les solvants organiques et la chaleur produite détruit le corps. Pour éliminer le gros excès d'acide nitrique nous avons mis le précipité sous vide sur de la potasse en paillettes pendant quelques minutes; un long séjour dans le dessicateur décompose également le corps formé.

Nous avons préparé nous-mêmes l'acide nitrique concentré par action de l'acide sulfurique concentré sur le nitrate de soude, et nous avons employé chaque fois une fraction non colorée. L'acide nitrique ainsi préparé ne contient que de 0,4 à 0,5 p. 100 d'eau.

D'autre part, également avec l'acide nitrique ainsi préparé, nous avons oxydé l'iode, additionné cette fois d'une quantité connue d'eau.

Analyses. — Nous avons basé nos analyses sur la détermination des produits de décomposition par l'eau du corps formé.

D'après la bibliographie faite sur ces corps, nous pouvons raisonnablement supposer que nos prises d'essai contiendront soit un mélange de $I(NO_3)_3$ et de HNO_3, soit un mélange de $IONO_3$ et de HNO_3.

La décomposition par l'eau se ferait ainsi *pour* $I(NO_3)_3$:

$$5I(NO_3)_3 + 15H_2O = 5I(OH)_3 + 15HNO_3$$
$$5I(OH)_3 = I_2 + 3HIO_3 + 6H_2O.$$

En comptant l'acide nitrique adsorbé $zHNO_3$ sur le précipité et en l'ajoutant des deux côtés de l'équation on aura l'équation globale :

$$5I(NO_3)_3 + 9H_2O + zHNO_3 = I_2 + 3HIO_3 + (15 + z)HNO_3$$

et *pour* $IONO_3$:

$$5IONO_3 + 4H_2O + zHNO_3 = I_2 + 3HIO_3 + (5 + z)HNO_3.$$

Comme les équations le montrent nous avons donc à doser l'iode libre, l'acide iodique et l'acidité totale de la solution. Pour cela :

1) Nous avons extrait l'iode libre par l'éther. A la solution d'iode dans l'éther nous avons ajouté sensiblement le même volume d'eau ; puis en chauffant doucement nous avons chassé l'iode et l'éther de la solution et nous les avons recueillis dans une solution d'iodure de potassium. Nous avons titré ensuite cette solution par le thiosulfate. Nous obtenons ainsi l'iode libre, libéré par la décomposition.

2) En ajoutant le résidu de la distillation à la solution initiale, nous avons titré l'ensemble par une solution de soude décinormale en présence de phénolphtaléine. Le résultat nous donne l'acidité totale de la solution, c'est-à-dire l'acidité correspondant à l'ensemble de l'acide iodique et de l'acide nitrique.

3) Reprenant la solution nous l'avons acidifiée avec de l'acide sulfurique environ 3 fois normal, et ajoutant de l'iodure de potassium nous avons dosé l'iode libéré à l'aide d'une solution de thiosulfate. A partir du résultat trouvé nous calculons la quantité d'acide iodique présente.

La différence entre l'acide iodique et l'acidité totale donne la quantité d'acide nitrique.

Résultats

(exprimés en centimètres cubes de solutions décinormales).

N°	Prise d'essai	Iode libre cm^3 N/10	Acidité totale cm^3 N/10	Acide iodique cm^3 N/10. 1/6 des centimètres cubes obtenus (*)	Acide nitrique cm^3 N/10
1	1,1627	18,60	107,15	27,97	79,18
2	1,3405	16,70	172,35	25,25	117,10
3	0,8256	11,60	82,35	17,77	64,58
4	0,9926	13,80	98,20	21,00	77,20

(*) Par dosage iodométrique.

A partir de ces résultats il a fallu ensuite déterminer s'il s'agissait du nitrate neutre $I(NO_3)_3$ ou du nitrate basique $IONO_3$. Pour des raisons qui feront l'objet d'une publication séparée, nous avons préféré la formule $IONO_3$ (63).

Conclusion. — L'oxydation de l'iode par l'acide nitrique à 99,6 p. 100 conduit au sel basique du nitrate d'iode trivalent $IONO_3$ et non au sel neutre $I(NO_3)_3$.

Ces résultats sont en contradiction avec ceux de Bahl et Partington. Ceux-ci estiment que le corps obtenu par cette méthode est de l'anhydride iodique. Or ils ont gardé la préparation pendant 36 à 72 heures sur de la potasse et du chlorure de calcium. Ce temps est extrêmement long pour un corps aussi peu stable que le $IONO_3$. Au bout de ce temps le corps se décompose. En effet la potasse fixe outre l'acide nitrique les vapeurs nitreuses qui se dégagent pendant assez longtemps. Nous pensons donc que lors des expériences de Partington il y a eu décomposition du $IONO_3$ dans le dessiccateur et que le corps formé initialement n'était pas l'anhydride iodique.

Nous avons refait ces expériences en laissant le précipité pendant trois jours dans un dessiccateur contenant potasse et chlorure de calcium ; nous avons bien trouvé que notre corps s'était transformé et contenait de 95 à 98 p. 100 de I_2O_5 et un peu de HIO_3 après la transformation. Nous pensons donc pouvoir confirmer le fait que le précipité jaune volumineux que nous avons obtenu est bien le nitrate basique d'iode trivalent ; celui-ci se transforme en anhydride iodique avec formation de vapeurs nitreuses.

CHAPITRE III

Oxydation de l'iode par l'acide nitrique concentré additionné d'eau.

Millon (39) avait établi l'influence de la dilution de l'acide nitrique sur l'oxydation de l'iode. Il distinguait trois cas :

1) L'acide nitrique contenant 4 molécules d'eau ou plus par molécule d'acide nitrique, n'oxyde pas l'iode.

2) L'acide nitrique contenant deux à trois molécules d'eau par molécule d'acide, oxyde l'iode à chaud en donnant de l'acide iodique.

3) L'acide nitrique contenant moins de deux molécules d'eau par molécule d'acide oxyde l'iode en donnant de l'iodate d'iodyle (I_2O_4).

Nous avons personnellement effectué une série d'expériences sur l'oxydation de l'iode par l'acide nitrique additionné d'eau.

La teneur en eau de l'acide nitrique employé était la suivante :

N°s	Poids d'eau en g contenu dans 100 g d'acide	Nombre de molécules d'eau par molécule de HNO_3
—	—	—
1	0,93	0,052
2	1,90	0,106
3	3,61	0,217
4	5,91	0,333
5	10,40	0,578
6	13,95	0,775

Les expériences faites avec ces acides ont été menées de la même façon que celles décrites précédemment (voir mode opératoire). Afin de rester toujours dans des conditions identiques, nous avons employé chaque fois comme poids d'acide nitrique exactement 100 fois le poids d'iode. D'autre part, le précipité a été filtré au bout de 15 minutes pour chaque expérience. Dans tous les cas l'iode présent n'a pas été totalement oxydé par l'acide nitrique et nous avons séparé le précipité par décantation. En effet, en agitant légèrement le récipient, le précipité formé se met en suspension tandis que l'iode non attaqué reste au fond du récipient. Le précipité a été séché chaque fois par un courant d'air préalablement desséché, pour éliminer le plus possible l'acide nitrique adsorbé. Ce séchage durait environ 2 minutes. Le précipité une fois obtenu, nous en avons pris immédiatement une partie pour effectuer nos essais ; pour chaque échantillon prélevé et décomposé par l'eau, nous avons dosé l'iode libre, l'acidité totale et l'acide iodique présent comme nous l'avons décrit dans le paragraphe « analyses ».

Résultats des analyses. — Pour les corps préparés par l'acide nos 1 à 6 nous avons obtenu respectivement les rapports iode libre/acide iodique suivants : Pour l'acide no 1. 1 : 1,683 ; 1 : 1,789 ; 1 : 1,679 ; 1 : 1,809. Pour l'acide no 2. 1 : 1,895 ; 1 : 2,198 ; 1 : 2,251 ; 1 : 2,282. Pour l'acide no 3. 1 : 2,506 ; 1 : 3,022 ; 1 : 2,906 ; 1 : 3,058. Pour l'acide no 4. 1 : 6,607 ; 1 : 8,468 ; 1 : 10,682 ; 1 : 13,456. Pour l'acide no 5. 1 : 21,535 ; 1 : 29,930. Pour l'acide no 6. 1 : 54,400 ; 1 : 23,821.

Méthode de calcul. — En examinant ces résultats, on constate que dans l'oxydation de l'iode par un acide nitrique contenant de l'eau, la décomposition par l'eau du précipité obtenu donne pour le rapport iode libre/acide iodique une valeur différente de 1/1,5.

Cette valeur est supérieure à 1/1,5 et augmente avec la teneur en eau de l'acide. Il y a donc de plus en plus d'acide iodique présent. Pour interpréter ces résultats nous avons dû recourir à certaines hypothèses.

Rappelons brièvement certains faits :

1) Nous avons vu qu'avec l'acide nitrique presque anhydre (à 99,6 p. 100 c'est-à-dire contenant 0,018 molécule d'eau par molécule d'acide nitrique) l'oxydation de l'iode à la température ordinaire conduit au nitrate basique d'iode trivalent.

Dans ce cas le rapport iode/acide iodique $= 1/1{,}5$.

2) Dans l'expérience d'oxydation de l'iode par l'acide nitrique contenant 1,232 molécule d'eau par molécule d'acide nitrique, nous avons obtenu de l'acide iodique.

Dans ce cas le rapport iode libre/acide iodique $= 1/\infty$ c'est-à-dire qu'il n'y a plus d'iode libre.

3) Les résultats des analyses ci-dessus ont montré que le rapport iode libre/acide iodique croît avec la teneur en eau de l'acide nitrique ; aux faibles teneurs en eau de l'acide nitrique employé correspond toujours la présence d'iode libre dans la décomposition du précipité formé ; ce qui montre que l'iode dans ces précipités est dans un état d'oxydation plus faible que 5 + (qui est celui de l'acide iodique).

En résumé, les faits s'établissent ainsi. L'oxydation de l'iode par l'acide nitrique le plus concentré possible, donne un corps qui à l'analyse chimique montre une composition correspondant à $IONO_3$. L'oxydation effectuée avec de l'acide nitrique contenant de plus en plus d'eau, aboutit après avoir passé par des corps intermédiaires à l'acide iodique HIO_3.

L'interprétation des résultats nous a conduit à faire le raisonnement suivant : comme l'acide nitrique utilisé dans ces oxydations est toujours très concentré, nous supposons qu'il oxyde par libération de NO_2 ; d'ailleurs nous avons constaté que la solution brunit au cours de l'oxy-

dation et qu'au-dessus de la solution apparaissent des vapeurs brunes caractéristiques de NO_2. L'acide nitrique oxyderait donc de la façon suivante :

$$c^- + NO_3^- + 2H^+ = NO_2 + H_2O.$$

L'oxydation de l'iode, donnant de l'iode oxydé à l'état + 3, sera donc :

$$I_2 + 12HNO_3 = 2I^{+++} + 6NO_3^- + 6NO_2 + 6H_2O.$$

Mais l'eau formée pendant la réaction agit instantanément sur l'iode trivalent pour donner $IONO_3$; finalement nous écrivons :

$$I_2 + 8HNO_3 = 2IONO_3 + NO_2 + 4H_2O.$$

D'autre part nous avons vu que le nitrate basique de l'iode trivalent est décomposé par l'eau en donnant de l'acide nitrique, de l'acide iodique et de l'iode libre :

$$5IONO_3 + 4H_2O = I_2 + 3HIO_3 + 5HNO_3.$$

Nous supposons donc que dès que la concentration en eau est suffisante dans le mélange réactant cette réaction peut se faire ; se faisant elle concentre l'acide nitrique présent ce qui permet l'oxydation de l'iode libéré suivant le même processus. Lors de l'oxydation par l'acide nitrique contenant de l'eau il se forme, à côté de $IONO_3$, de l'acide iodique. Nous supposons que cet acide iodique réagit sur le nitrate basique de l'iode trivalent en donnant de l'iodate d'iodyle $IOIO_3$:

$$IONO_3 + HIO_3 = IOIO_3 + HNO_3.$$

Nous pensons que cette hypothèse est justifiée par le fait que l'iodate basique de l'iode trivalent est plus stable que le nitrate basique. Nous aurons l'occasion de nous occuper plus longuement de ce dernier corps.

Dans toutes ces oxydations nous pouvons obtenir du $IONO_3$, du $IOIO_3$ et de l'HIO_3 ; nous devrons tenir compte dans l'interprétation de nos résultats de la présence de tous ces corps et de l'acide nitrique que nous ne pouvons pas éliminer complètement.

Décomposition de $IOIO_3$ par l'eau.

$$5IOIO_3 + 4H_2O = I_2 + 8HIO_3.$$

Dans ce cas le rapport iode libre/acide iodique est de 2/8 soit 1/4.

Dans les cas où les résultats d'analyse donnent une valeur du rapport inférieure à 1/4 nous pouvons supposer qu'il s'agit d'un mélange de $IONO_3$ et de $IOIO_3$.

Quand le rapport iode libre/acide iodique dépasse la valeur de 1/4 nous supposons qu'il s'agit d'un mélange de $IOIO_3$ et de HIO_3.

L'oxydation de l'iode par les acides nitriques contenant plus d'eau que 0,775 molécule par molécule d'acide nitrique conduisent à des préparations non reproductibles. La plus grosse partie en est constituée par de l'acide iodique, le reste contient plus ou moins d'« impuretés » formées de composés de l'iode trivalent.

Décomposition du nitrate basique de l'iode trivalent dans l'atmosphère ordinaire. — Millon (39) et Kappeler (40) ont signalé que le précipité jaune obtenu dans l'oxydation de l'iode par l'acide nitrique concentré se décomposait à l'air humide en donnant de l'iodate basique d'iode trivalent, $IOIO_3$. Pour préparer l'iodate d'iodyle, nous sommes partis à chaque fois de 15 g d'iode et d'acide nitrique à 99,6 p. 100.

Nous avons laissé le précipité obtenu se décomposer à l'air après l'avoir filtré dans un creuset en verre fritté n° 1. Le précipité brunit presque immédiatement par libération d'iode. La masse de précipité diminue lentement et l'iode se sublime Entre 24 et 48 heures le précipité s'éclaircit et nous obtenons un corps légèrement jaune, que nous analyserons. Si on laisse le précipité plus longtemps à l'air humide, il recommence à brunir : la décomposition du corps se poursuit. Le rendement de cette préparation est extrêmement mauvais. En effet 15 g d'iode ne fournissent que les rendements suivants en $IOIO_3$; 1° 4,93 p. 100 ; 2° 5,52 p. 100 ; 3° 4,32 p. 100.

Analyses. — $IOIO_3$ se décompose à l'eau chaude en donnant de l'iode libre et de l'acide iodique suivant l'équation :

$$5\,IOIO_3 + 4H_2O = I_2 + 8HIO_3.$$

Nous constatons que le rapport iode libre/acide iodique est ici de 1/4.

Nous avons dosé l'iode libre et l'acide iodique par les méthodes décrites précédemment.

Analyses : Nous avons obtenu les rapports iode libre/iode de l'iodate : 1 : 4,09 ; 1 : 4,05 ; 1 : 4,06.

En conclusion, nous pouvons dire, en accord avec Millon et Kappeler que, d'après les analyses chimiques, le corps obtenu par la décomposition du précipité préparé en oxydant l'iode par l'acide nitrique à 99,6 p. 100 (précipité analysé comme étant le nitrate basique de l'iode trivalent) est l'iodate basique de l'iode trivalent, appelé également iodate d'iodyle ou bioxyde d'iode.

Discussion. — Comme nous l'avons vu les travaux antérieurs essentiels relatifs à ce chapitre ont été décrits dans les articles de Millon (39), Kappeler (40) et Bahl et Partington (41).

En accord avec Millon et Kappeler nous avons trouvé un composé contenant de l'iode à l'état d'oxydation plus trois dans l'oxydation de

l'iode par l'acide nitrique le plus absolu possible Nous avons préféré lui donner la formule $IONO_3$ qui correspond aux résultats analytiques. Nous ne croyons pas, comme le soutiennent Bahl et Partington, que le corps initialement formé soit de l'anhydride iodique, cependant nous pouvons affirmer que $IONO_3$, conservé deux ou trois jours dans un dessiccateur à potasse et chlorure de calcium, se décompose en donnant de l'anhydride iodique. D'ailleurs il ne peut pas se faire que le corps initial soit de l'anhydride iodique, du fait de la décomposition à l'air humide du corps obtenu. Cette décomposition se fait avec production d'iodate d'iodyle, en vérité avec de très mauvais rendements, mais cette formation ne peut s'admettre à partir de l'anhydride iodique.

L'étude de l'influence de la dilution de l'acide nitrique sur l'oxydation de l'iode nous a permis de constater en accord avec Millon que :

1) L'acide nitrique contenant quatre molécules d'eau ou plus par molécule d'acide n'oxyde pas l'iode.

2) L'acide nitrique contenant deux à trois molécules d'eau par molécule d'acide oxyde l'iode à chaud en donnant de l'acide iodique. Nous devons remarquer toutefois que l'acide nitrique contenant plus de deux molécules d'eau par molécule d'acide n'oxyde que très faiblement, et pour obtenir de l'acide iodique il faut changer très souvent l'acide nitrique employé.

Pour le troisième cas énoncé comme suit par Millon :

3) L'acide nitrique contenant moins de deux molécules d'eau par molécule d'acide oxyde l'iode en donnant de l'iodate d'iodyle,

nous proposons :

L'acide nitrique contenant entre zéro et une molécule d'eau par molécule d'acide oxyde l'iode suivant la teneur en eau, en $IONO_3$ ou en un mélange de $IONO_3 + IOIO_3$ ou en $IOIO_3 + HIO_3$, qui laissés en atmosphère humide fournissent de l'iodate d'iodyle avec un très faible rendement.

Nous tenons à signaler que l'article de Millon étant très ancien nous ne savons pas avec exactitude la quantité d'eau contenue dans l'acide nitrique considéré. A cette époque un acide s'écrivait en ajoutant une molécule d'eau après la formule de l'anhydride, et en les séparant par une virgule, N_2O_5, H_2O pour l'acide nitrique. On peut se demander si Millon considérait la molécule d'eau de la formule de l'acide nitrique comme comprise ou non dans les molécules d'eau ajoutées à ses solutions ; si oui ses résultats deviennent plus proches des faits constatés par nous-mêmes.

Conclusion. — Dans ce chapitre nous avons montré que (62) :

1) Le *nitrate basique* de l'iode trivalent se forme dans l'oxydation de l'iode par l'acide nitrique concentré (99,6 p. 100).

2) Le nitrate basique se décompose en atmosphère humide en don-

nant de l'*iodate d'iodyle* avec un très mauvais rendement (ceci en accord avec Millon et Kappeler).

3) Le nitrate basique conservé dans un dessiccateur à potasse et chlorure de calcium se décompose en donnant de l'*anhydride iodique*.

4) Si l'acide nitrique contient un peu d'eau, ce n'est plus $IONO_3$ qui se forme mais un mélange de $IONO_3 + IOIO_3$ ou de $IOIO_3 + HIO_3$ suivant la quantité d'eau présente dans l'acide.

CHAPITRE IV

Oxydation de l'iode par l'acide nitrique concentré en présence d'un solvant anhydre et d'un acide.

Historique. — On trouve deux publications traitant de l'oxydation de l'iode par l'acide nitrique concentré en présence d'un solvant anhydre et d'un acide.

Fouque (42) oxyde l'iode par l'acide nitrique concentré en milieu anhydride acétique. L'acide présent est l'acide acétique formé avec la faible quantité d'eau que contient encore l'acide nitrique et celle qui apparaît durant la réaction. Il obtient par ce procédé l'acétate d'iode trivalent $I(CH_3COO)_3$.

Fichter et Sterm (43), utilisant le procédé de Fouque, préparent le phosphate d'iode trivalent IPO_4 en ajoutant l'acide orthophosphorique dans le mélange réagissant. En ajoutant les différents dérivés halogénés de l'acide acétique ils ont obtenu de même le trichloro-, le dichloro-, le monochloracétate d'iode trivalent.

Acétate d'iode trivalent. — Mode opératoire. — Dans un ballon de 100 cm³, on oxyde 5 g d'iode avec 6 cm³ d'acide nitrique le plus concentré possible, dans un excès d'anhydride acétique (50 cm³ environ). En agitant constamment le ballon, l'iode oxydé se dissout et on obtient une solution légèrement jaunâtre.

L'excès d'anhydride acétique est enlevé sous vide, d'abord à la température ordinaire, puis à 40° C environ en opérant sur bain-marie ; si l'on opère au-dessus de 55° à 60° C le corps se décompose. On arrête la distillation au moment où le liquide est concentré à environ 10 cm³. Après refroidissement, on obtient une masse cristalline où l'on peut distinguer des cristaux hexagonaux. Ces cristaux immédiatement après leur formation sont très brillants et pratiquement incolores, mais la lumière, la chaleur ou l'humidité les font brunir très rapidement.

Analyses. — Comme ce corps est extrêmement instable il est impossible de peser une prise d'essai, sans que celle-ci ne présente des signes de décomposition.

Là encore nous avons fait nos analyses en identifiant les produits de la décomposition par l'eau : qui sont l'iode libre, l'acide iodique et l'acide acétique.

La formule donnée par Fouque $I(CH_3COO)_3$ donne bien théoriquement comme produits de décomposition par l'eau l'iode libre, l'acide iodique et l'acide acétique. Fouque d'ailleurs l'a signalé dans son article, sans que les résultats d'analyse soient donnés. L'équation théorique de la décomposition par l'eau est :

$$5I(CH_3COO)_3 + 9H_2O = I_2 + 3HIO_3 + 15CH_3COOH.$$

D'après cette équation nous voyons que le rapport iode libre/acide iodique doit être de 1/1,5, comme chaque fois qu'il s'agit d'iode trivalent. Il fallait donc vérifier ce rapport, pour nous assurer qu'il s'agissait ici d'iode trivalent. D'autre part de l'équation de décomposition par l'eau nous pouvons déduire les rapports iode libre/iode de l'iodate/acidité totale, qui exprimés en centimètres cubes de solutions décinormales employées pour le dosage sont 10 : 90 : 90. Les analyses ont été faites selon le principe décrit dans la partie « analyses ». Mais dans le cas de l'acétate d'iode trivalent nous avons préféré extraire par l'éther l'iode libre formé dans la décomposition par l'eau, plutôt que distiller l'iode dans une solution d'iodure de potassium. En effet dans le cas des acides organiques chauffés en présence d'acide iodique celui-ci risque d'être réduit en quantité assez importante.

Analyses. — Nous avons obtenu les rapports iode libre/iode de l'iodate/acidité totale : 10 : 90,29 : 93,59 ; 10 : 90,42 : 93,97 ; 10 : 91,03 ; 93,49.

Comme le montrent les résultats nous sommes effectivement en présence d'un corps dont la décomposition par l'eau correspond à l'acétate d'iode trivalent. En calculant à partir de ces résultats le rapport iode libre/acide iodique, nous trouvons respectivement pour les échantillons 1 à 3 ; 1 : 1,50 (5) ; 1 : 1,50 (6) ; 1 : 1,50 (9), ce qui montre avec une précision étonnante, pour des corps de ce genre, que tout l'iode était à l'état d'oxydation + 3.

D'après les résultats d'analyses nous pouvons donc assurer que la décomposition par l'eau du corps obtenu correspond à celle théorique de l'acétate d'iode trivalent (avec un léger excès d'acide acétique).

Nous devons encore signaler ici que, si on emploie un excès d'acide nitrique pour oxyder l'iode, on en retrouve dans le précipité une assez importante quantité. Tandis qu'en travaillant avec les proportions que nous avons données dans notre mode opératoire, on obtient un corps ne contenant que de l'iode et de l'acide acétique d'après la décomposition

par l'eau. D'autre part si à la fin de la préparation l'acétate d'iode ne cristallise pas suffisamment on peut précipiter celui-ci en ajoutant un peu d'éther.

Phosphate d'iode trivalent. — En suivant le même mode opératoire que pour l'acétate d'iode trivalent, mais en ajoutant au mélange réactant de l'acide orthophosphorique (en quantité équivalente à celle de l'iode, c'est-à-dire 4 *g* acide phosphorique anhydre pour 5 *g* iode), on obtient des cristaux à la fin de la préparation. Ceux-ci après avoir été lavés à l'éther et décomposés par l'eau donnent de l'iode libre, de l'acide iodique et de l'acide phosphorique. Le composé obtenu étant encore très instable, nous avons analysé les produits de décomposition par l'eau sans peser la prise d'essai. S'il s'agit du phosphate d'iode trivalent l'équation de décomposition par l'eau s'exprime selon :

$$5IPO_4 + 9H_2O = I_2 + 3HIO_3 + 5H_3PO_4.$$

Nous voyons que le rapport iode libre/iode de l'iodate doit être 1 : 1,5, comme dans le cas de l'acétate d'iode. Le rapport volumétrique iode libre/iode de l'iodate/acidité totale donne théoriquement le même rapport que dans l'analyse de l'acétate d'iode trivalent, c'est-à-dire 10/90/90 ; étant donné que dans les dosages d'acidité totale nous avons employé la phénolphtaléine comme indicateur (avec celui-ci l'acide phosphorique se comporte comme un acide dibasique), le rapport effectif des volumes des solutions décinormales employées s'établit ainsi : 10/90/65.

Analyses. — Nous avons obtenu les rapports iode libre/iode de l'iodate/acidité totale : 10 : 89,33 : 65,47 ; 10 : 90 : 65,61 ; 10 : 91,77 : 66,81.

En calculant maintenant à partir de ces résultats le rapport iode libre/iode de l'iodate nous trouvons respectivement pour les trois échantillons 1 : 1,48 (8); 1 : 1,50 (0) ; 1 : 1,52 (9). Ce qui nous montre encore qu'il s'agit d'iode trivalent.

En conclusion, nous voyons que par les méthodes de préparation décrites par Fouque et Fichter et Stern nous obtenons les corps, dont les résultats d'analyses correspondent bien aux formules simples de $I(CH_3COO)_3$ et IPO_4.

CHAPITRE V

Oxydation de l'iode par l'ozone.

Historique. — Il avait déjà été signalé en 1859 par Andrews et Tait (44) que l'oxygène ozonisé réagissait sur l'iode. Par la suite Ogier (45) (46) analysa le produit formé pendant le passage de l'ozone sur l'iode, et trouva une composition correspondant à I_2O_3 ; d'autre part

lorsqu'il fit passer des décharges électriques à travers un mélange d'oxygène et de vapeurs d'iode, il obtint d'après, ses descriptions, des oxydes d'iode de plus en plus riches en oxygène. Les oxydes qui se déposent successivement dans le tube sont selon lui I_2O_3, I_2O_5 pour aboutir finalement à l'anhydride periodique I_2O_7. Celui-ci étant d'ailleurs l'unique corps qu'il ait analysé.

Fichter et Rohner (47) en faisant barboter l'oxygène ozonisé dans une solution chloroformique d'iode chauffée à 40°-50° C ont obtenu un corps dont les analyses donnent comme formule I_4O_9. Ils considèrent ce corps comme étant l'iodate neutre d'iode trivalent $I(IO_3)_3$.

Beger (48), en faisant agir l'oxygène ozonisé sur des vapeurs d'iode chauffées à 40°-60° C, a obtenu un corps dont les analyses donnent la composition I_4O_9.

Bahl et Partington (41) en préparant ce corps par la méthode de Beger ont également obtenu par les analyses la composition I_4O_9.

Préparation de l'iodure neutre de l'iode trivalent $I(IO_3)_3$ par l'oxydation de l'iode par l'ozone en solution chloroformique. — Une solution chloroformique saturée d'iode, contenue dans un flacon barboteur et refroidie par de la glace, est traversée par un courant d'oxygène ozonisé. L'oxygène employé dans l'ozoniseur est desséché préalablement et la sortie du flacon barboteur est protégée de l'humidité atmosphérique par une colonne de chlorure de calcium. Au bout de quelques minutes on aperçoit un précipité d'aspect amorphe de couleur blanc jaunâtre qui reste en suspension dans le chloroforme. On arrête l'oxydation de l'iode avant la décoloration complète de la solution pour être sûr que l'oxydation n'est pas plus avancée que le stade voulu. On filtre le précipité sur filtre en verre fritté avec protection contre l'humidité atmosphérique. Le précipité est lavé au chloroforme et séché dans un dessiccateur à vide, sur acide sulfurique concentré. Le dessiccateur contient également de la paraffine en écailles pour éliminer le chloroforme. Dans nos expériences nous avons refroidi la solution chloroformique d'iode par un bain contenant des morceaux de glace, ainsi que nous l'avons décrit dans le mode opératoire ; et nous n'avons pas effectué l'oxydation par l'ozone à 40°-50° C comme l'ont fait Fichter et Rohner. En effet lors des premières expériences faites suivant la description de Fichter et Rohner nous avons constaté que la réaction se faisait sur la surface de la solution entre les vapeurs d'iode et l'oxygène ozonisé. Un refroidissement de la solution chloroformique rend la réaction plus lente, et la formation du précipité se fait en même temps sur la surface et dans la solution. Il semble donc que la réaction entre l'oxygène ozonisé et l'iode se fait plus facilement si l'ozone réagit sur les vapeurs d'iode que s'il agit sur l'iode dans la solution chloroformique.

Analyses. — Les produits de décomposition du précipité par l'eau ont ici aussi été analysés.

S'il s'agit de I_4O_9 ($I(IO_3)_3$) la décomposition par l'eau doit se faire suivant l'équation :

$$5I(IO_3)_3 + 9H_2O = I_2 + 18HIO_3.$$

Comme nous le voyons le rapport iode libre/acide iodique est de 2/18 c'est-à-dire de 1/9.

Analyses : Nous avons obtenu les rapports iode libre/iode de l'iodate : 1 : 10,73 ; 1 : 11,23 ; 1 : 13,95.

Nous avons refait également les expériences de Béger. Pour cela nous avons utilisé un tube ressemblant à un réfrigérant droit. Nous avons placé l'iode à l'intérieur du tube, et nous avons fait circuler dans le manteau de l'eau chauffée à 45°-50° C. Nous avons alors envoyé l'oxygène ozonisé dans le tube ; nous avons utilisé un ozoniseur de laboratoire fabriqué par la Compagnie générale de l'ozone selon le procédé Otto. Le corps formé, une poussière jaune a été recueilli sur de la laine de verre préalablement lavée et séchée. Dans ces expériences les prises d'essai n'ont pas été pesées, mais nous avons déterminé le rapport iode libre/acide iodique de la décomposition du corps par l'eau.

Analyses : Nous avons obtenu les rapports iode libre/iode de l'iodate : 1 : 8,20 ; 1 : 7,79 ; 1 : 8,80 ; 1 : 8,58.

En confrontant les résultats des deux procédés nous voyons que le rapport iode libre/acide iodique est plus fort que le rapport théorique (1/9), dans le premier cas, tandis qu'il est plus faible dans le deuxième. Dans le premier cas il y a donc formation d'acide iodique en excès, tandis que dans le deuxième le précipité contient encore de l'iode non oxydé. Le sens des écarts est en accord d'ailleurs avec les publications précédentes. Les propriétés du corps préparé correspondent avec les propriétés du $I(IO_3)_3$ obtenu par réduction de l'acide iodique dans l'acide orthophosphorique.

CHAPITRE VI

Les sulfates d'iode.

Historique. — E. Millon (49) (50) a le premier signalé la présence de I_2O_4 ou $IO(IO_3)$ comme produits intermédiaires dans la préparation des sulfates d'iode. Ces produits sont obtenus en chauffant l'acide iodique en présence d'acide sulfurique. L'acide iodique est réduit progressivement. En déterminant par analyse le sulfate et l'oxygène contenus dans les composés obtenus, Millon a décelé trois corps qu'il décrit :

(*a*) $4I_2O_5$, I_2O_4, H_2SO_4 ; (*b*) $2I_2O_5$, I_2O_4, H_2SO_4 ; (*c*) I_2O_4, $2H_2SO_4$.

Chrétien (4) (51) a obtenu un sulfate d'iode en dissolvant de l'iode dans une solution d'acide iodique dans l'acide sulfurique à chaud, ou bien en chauffant de l'acide iodique dans de l'acide sulfurique concentré jusqu'à dégagement abondant de vapeurs d'iode. Il a décrit ce sulfate comme ayant la composition :

$$(IO)_2SO_4,\ 1/2H_2O \qquad \text{ou} \qquad I_2O_3SO_3,\ 1/2H_2O.$$

En gardant la solution mère dans un dessiccateur à acide sulfurique des petits cristaux de sulfate d'iode se déposent pendant plusieurs jours ; l'analyse de ces cristaux faite en déterminant les produits de la décomposition par l'eau donne les formules :

$$3I_2O_4,\ 2H_2SO_4 \qquad \text{et} \qquad 2I_2O_4,\ I_2O_5,\ 2H_2SO_4.$$

Muir (52) et Kappeler (3) ont repris la préparation de ces corps sans se soucier de leur composition. Ils s'occupèrent uniquement du produit obtenu par la décomposition de I_2O_4 par l'eau.

R. K. Bahl et J. R. Partington (41) ont préparé les différents sulfates par la méthode de Muir. Ils ont conclu à la présence d'un mélange de I_2O_4, H_2SO_4 et de I_2O_3, H_2SO_4.

Mode opératoire. — Dans une capsule de platine, on chauffe 100 cm^3 d'acide sulfurique concentré jusqu'à ébullition (afin d'être assuré d'avoir dans chaque expérience la même concentration en acide sulfurique). Après refroidissement dans un dessiccateur à anhydride phosphorique, on ajoute en agitant constamment 12 à 13 g d'acide iodique finement pulvérisé. On chauffe avec précaution. Au début se produit un dégagement d'oxygène, puis en continuant le chauffage un dégagement de vapeurs d'iode. On arrête alors le chauffage et on place la capsule dans un dessiccateur à anhydride phosphorique.

Au bout de quelques heures on constate que de petits cristaux jaunes commencent à se déposer, dépôt qui se poursuivra pendant des jours.

Analyses. — Pour analyser les sulfates d'iode nous avons effectué trois dosages successifs :

1° Nous avons déterminé l'iode total du composé obtenu en le dissolvant dans l'eau chaude, puis en réduisant l'iode présent par l'anhydride sulfureux à l'état d'iodure sous forme d'iodure d'argent.

2° Nous avons déterminé le rapport iode libre/iode de l'iodate dans les produits d'hydrolyse.

3° Pour la détermination du sulfate nous avons réduit l'iode à l'état d'iodure par l'hydrogène naissant (Zn + HCl) et nous avons pesé le sulfate sous forme de sulfate de baryum.

Dans nos essais préliminaires nous nous sommes aperçus que selon le temps de chauffage on peut obtenir des corps contenant de plus en plus d'iode trivalent.

Nous avons donc fait trois sortes de préparations :

1° Nous avons chauffé avec précaution l'acide sulfurique et l'acide iodique jusqu'au début du dégagement d'oxygène.

Analyse des cristaux obtenus. — Iode total : 71,88 p 100 ; 71,62 p. 100. Rapport iode libre/iode de l'iodate : 1 : 26,42 ; 1 : 26,50. Sulfate : 6,31 p. 100 ; 6.30 p. 100.

2° En chauffant le mélange acide sulfurique-acide iodique jusqu'au dégagement abondant d'oxygène, toutefois sans aller jusqu'à l'apparition des vapeurs d'iode, nous avons alors obtenu des cristaux, qui donnent les résultats d'analyse suivants :

Iode total : 60,52 p. 100 ; 60,40 p. 100. Rapport iode libre/iode de l'iodate : 1 : 2,80 ; 1 : 2,74. Sulfate : 25,30 p. 100 ; 25,30 p. 100.

3° En chauffant le mélange acide iodique-acide sulfurique jusqu'au dégagement abondant de vapeurs d'iode ; après refroidissement nous avons obtenu un dépôt de petits cristaux donnant à l'analyse les résultats suivants :

Iode total : 62,75 p. 100 ; 62,84 p. 100. Rapport iode libre/iode de l'iodate : 1 : 1,58 ; 1 : 1,60. Sulfate : 25,02 p. 100 ; 24,89 p. 100.

Discussion. — Si nous essayons de relier ces résultats à des formules nous trouvons que l'analyse du produit n° 1 se rapproche le plus du corps décrit par Millon : $4I_2O_5$, $I_2O_4.H_2SO_4$; notre analyse donne $4{,}5I_2O_5$, I_2O_4, $1{,}25H_2SO_4$, soit un peu plus d'anhydride iodique et d'acide sulfurique. La seconde analyse se rapproche des résultats obtenus par Bahl et Partington. Ils ont déduit, de leurs résultats, que le corps obtenu est un mélange équimoléculaire de $I_2O_4.H_2SO_4$ et $I_2O_3.H_2SO_4$. Cette conclusion semble aventurée, en effet ils considèrent la variation du rapport simplifié iode libre/iode de l'iodate (dans les produits de décomposition par l'eau) comme linéaire. D'après eux le rapport iode libre/iode de l'iodate qui est environ de 1/2,75 se situe juste au milieu du rapport 1/4 pour I_2O_4 et 1/1,5 pour I_2O_3.

Les équations de décomposition par l'eau donnent :

$$I_2O_4 + 4H_2O = I_2 + 8HIO_3$$
$$I_2O_3 + 3H_2O = 2I_2 + 6HIO_3.$$

Nous voyons que les rapports iode libre/iode de l'iodate sont respectivement 2 : 8 et 4 : 6, en simplifiant nous obtenons bien 1 : 4 et 1 : 1,5. Cependant si le calcul est fait avec les molécules, on ne peut simplifier une fois par deux et l'autre fois par quatre. En effet le raisonnement doit permettre de relier les corps I_2O_4 et I_2O_3 molécule à molécule et non demi-molécule à quart de molécule. Bahl et Partington ayant omis cette partie de raisonnement ont donné comme formule un mélange équimoléculaire de $I_2O_3.H_2SO_4$ et $I_2O_4.H_2SO_4$.

D'après ce qui précède, si le corps trouvé est un produit défini il ne

peut avoir comme formule que $I_2O_3 . 2I_2O_4 \ 2H_2SO_4$, c'est-à-dire un composé formé d'un tiers de $I_2O_3 . H_2SO_4$ et deux tiers de $I_2O_4 . H_2SO_4$.

La troisième analyse montre qu'il s'agit ici d'un corps contenant pratiquement la totalité de l'iode à l'état trivalent. On peut lui donner soit la formule établie par Chrétien $(IO)_2SO_4 \ 1/2H_2O$, soit celle donnée par Bahl et Partington $I_2O_3 . H_2SO_4$, qui contiendrait un léger excès d'acide sulfurique.

Nous avons donné ces quelques résultats comme exemple seulement. En effet de nombreuses analyses nous ont montré que si dans notre préparation nous avons chauffé le mélange acide iodique-acide sulfurique, jusqu'à dégagement assez important de vapeurs d'iode, nous obtenons toujours le même corps (des cristaux jaunâtres). Celui-ci ne contient pratiquement que de l'iode à l'état trivalent. Dans les préparations où ne sommes pas allés jusqu'au dégagement de vapeurs d'iode nous avons obtenu des résultats qui sont interprétables comme des mélanges de I_2O_5 et I_2O_4, ou I_2O_4 et I_2O_3 en toutes proportions.

L'étude critique des données d'analyse des travaux antérieurs nous a permis de constater que toutes les formules ont été établies avec une assez grande largeur de vue.

De nos propres expériences nous tirerons deux faits importants.

1° Nous obtenons des corps contenant de plus en plus d'iode trivalent avec l'augmentation du temps de chauffage.

2° Si pour un temps de chauffage moyen nous effectuons une cristallisation fractionnée des produits obtenus, les cristaux qui se déposent vers la fin de l'expérience contiennent toujours plus d'iode trivalent que ceux qui se déposent au début.

Enfin avant d'exécuter nos analyses nous avons essayé de contrôler sous microscope l'homogénéité des cristaux. Nous avons constaté, qu'à côté des cristaux bien formés (octaédriques dans le cas où tout l'iode est à l'état trivalent), nous trouvons une poudre de petits cristaux mal formés, qui ne nous permet pas d'assurer que nous sommes en présence d'un corps unique.

La logique voudrait que pour identifier un corps on en fasse l'analyse élémentaire, puis qu'on établisse sa formule globale, qu'on détermine son poids moléculaire et sa structure. Mais nous n'obtenons pas nos corps suffisamment purs, la détermination de leur poids moléculaire n'est, de ce fait, pas possible avec une précision suffisante. La détermination de la structure dans notre cas se heurte à de très grosses difficultés dues à l'instabilité des corps surtout envers les rayonnements. Dans beaucoup de cas, quand il s'agit de corps simples les réactions chimiques peuvent nous permettre d'établir avec précision la structure. Dans le cas des « sulfates d'iode » nous obtenons des compositions différentes suivant les expériences, d'où le très grand nombre de composés décrits dans la littérature.

CHAPITRE VII

Réduction de l'acide iodique en milieu acide phosphorique.

Historique. — On ne trouve, qu'une seule publication sur la préparation de l'iodate neutre d'iode trivalent par réduction de l'acide iodique en milieu acide phosphorique anhydre.

Ce sont Fichter et Kappeler (54) qui ont signalé en 1915 cette préparation.

L'iodate neutre d'iode trivalent était déjà connu à cette époque, mais sa préparation était effectuée en oxydant l'iode par l'ozone ; comme nous l'avons déjà décrit dans le chapitre V.

Préparation de l'iodate neutre de l'iode trivalent $I(IO_3)_3$ par la réduction de l'acide iodique en milieu acide phosphorique anhydre. — Dans une capsule de platine, on chauffe 25 cm^3 d'acide phosphorique concentré afin d'en chasser l'eau encore présente. Après refroidissement, on ajoute petit à petit 10 g d'acide iodique finement pulvérisé, en agitant constamment. On chauffe avec précaution. La décomposition de l'acide iodique commence avec un dégagement d'oxygène, puis la solution devient jaune ; en continuant de chauffer, toujours avec précaution, on voit apparaître les vapeurs d'iode au bout d'un quart d'heure environ. On arrête alors le chauffage et on laisse refroidir la solution dans un dessiccateur à vide sur P_2O_5 ou sur acide sulfurique concentré. Après refroidissement on obtient un liquide très visqueux contenant de petites particules colloïdales de couleur blanc jaunâtre. Le précipité étant très fin, on ne peut le filtrer directement ; cependant en ajoutant un peu d'acide sulfurique concentré le précipité s'agglomère.

Analyses. — Le précipité ainsi obtenu a été filtré sur verre fritté n° 4 à l'abri de l'humidité. En premier lieu nous avons fait une analyse qualitative du corps obtenu. Cette analyse a montré, que le composé ne contient pratiquement pas d'acide phosphorique et d'acide sulfurique (seulement des traces). Nous étant ainsi assurés, qu'il ne s'agit pas de corps semblables à ceux qu'on obtient par réduction de l'acide iodique en milieu acide sulfurique (sulfates de Millon), nous avons déterminé le rapport iode libre/iode de l'iodate ; il doit être de 1 à 9 selon l'équation théorique de décomposition :

$$5I(IO_3)_3 + 9H_2O = I_2 + 18HIO_3.$$

Nous avons obtenu les rapports iode libre iode de l'iodate : 1 : 9,02 ; 1 : 9,03 ; 1 : 9,01.

Ces résultats montrent, que le corps obtenu donne le rapport iode libre/iode de l'iodate égal à 1/9 qui est caractéristique de l'iodate neutre d'iode trivalent. D'autre part nous voyons que l'iodate neutre d'iode trivalent ainsi obtenu est plus pur que celui préparé par oxydation de l'iode par l'ozone.

TROISIÈME PARTIE

Application des électronégativités (« degré de stabilité ») de Sanderson au cas des composés minéraux contenant des halogènes positifs.

Sanderson (54) (55) (56) (57) (58) (59) a cherché une méthode, qui permette d'évaluer les électronégativités des atomes dans les molécules.

La théorie de Sanderson malgré un manque de base théorique rigoureuse peut donner sur les corps des résultats au moins qualitatifs et souvent quantitatifs, qui peuvent être vérifiés avec les autres procédés. Dans les calculs de Sanderson nous considérons toujours des molécules isolées, sans influence extérieure. Nous avons fait surtout les calculs de charges partielles sur les atomes dans les molécules contenant des halogènes positifs.

Dans la première partie de cette thèse nous avons remarqué que les cyanures d'iode, de brome et de chlore pendant leur électrolyse dans différents solvants organiques se comportent, comme si le cyanure était chargé positivement et l'halogène négativement. Le cas du cyanure d'iode en solution dans la pyridine étant particulier puisque l'électrolyse donne l'iode comme cation et le cyanure en anion.

Les essais d'interprétation par les moments dipolaires des solvants de cette différence de comportement n'ont pas abouti et on est arrivé à considérer ICN comme un corps électromère c'est-à-dire se dissociant tantôt en I^+ et CN^- tantôt en I^- et CN^+ (14).

Charges partielles sur les atomes d'halogènes des cyanures d'halogènes calculées selon la théorie de Sanderson.

$$I(+\,0{,}06)\,;\ Br(-\,0{,}07)\,;\ Cl(-\,0{,}14)\,;\ F(-\,0{,}27).$$

En examinant les valeurs ci-dessus nous voyons que d'après ces calculs, l'atome d'iode dans une molécule isolée de cyanure d'iode (sans influence extérieure) est chargé positivement. Mais il ne porte qu'une charge positive équivalente à 6/100 d'électron. Tandis que dans les

molécules de cyanures de brome, de chlore et de fluor nous voyons que les halogènes sont chargés négativement ; cette charge d'ailleurs augmente avec l'électronégativité des éléments.

Comme cette répartition des charges est exacte, au moins qualitativement, c'est-à-dire en ordre de grandeur, nous pouvons comprendre que dans les cyanures de brome et de chlore, le brome et le chlore se comportent tout le temps dans leurs réactions et dans l'électrolyse comme des éléments négatifs, tandis que l'iode peut se comporter soit comme un élément positif, soit comme un élément négatif.

En effet dans les molécules isolées l'atome d'iode n'étant chargé positivement que par 6/100 d'électron il est compréhensible qu'au moment de la fissure de la molécule, selon les influences extérieures cet atome puisse se séparer et réagir immédiatement : soit comme ion positif à cause de la faible charge positive qu'il portait dans la molécule, soit comme ion négatif par sa tendance à prendre cette forme, si les influences extérieures la favorisent.

Nous avons également calculé les charges partielles pour les atomes des molécules isolées de nitrate, de sulfate et de phosphate d'halogènes monovalents.

Charges partielles sur les atomes d'halogènes des molécules (réelles ou hypothétiques) des nitrates d'halogènes monovalents.

$$I(+0{,}27)\,;\ Br(+0{,}10)\,;\ Cl(+0{,}02)\,;\ F(-0{,}14).$$

Charges partielles sur les atomes d'halogènes des molécules (réelles ou hypothétiques) des sulfates d'halogènes monovalents.

$$I(+0{,}23)\,;\ Br(+0{,}08)\,;\ Cl(+0{,}01)\,;\ F(-0{,}13).$$

Charges partielles sur les atomes d'halogènes des molécules (réelles ou hypothétiques) des phosphates d'halogènes monovalents.

$$I(+0{,}17)\,;\ Br(+0{,}04)\,;\ Cl(-0{,}03)\,;\ F(-0{,}15).$$

Nous constatons d'après ces valeurs, que dans le cas des nitrates d'iode, de brome et de chlore, l'halogène aurait une charge partielle positive, tandis que dans le cas du nitrate de fluor, le fluor serait chargé négativement.

Par réaction entre le nitrate d'argent et une solution d'halogène nous avons préparé les nitrates d'iode, de brome et de chlore. Les nitrates d'iode et de brome en solution alcoolique s'obtiennent momentanément quantitativement, mais se décomposent très rapidement, tandis que le nitrate de chlore semble se décomposer dès sa formation ; et le nitrate de fluor ne peut être obtenu par ce procédé.

En examinant les charges sur les halogènes, nous constatons que l'iode et le brome sont assez fortement chargés positivement pour qu'on puisse imaginer que leur formation peut être le résultat d'une réaction entre les ions nitrates et I^+ et Br^+. Le nitrate de chlore comporte encore

une très faible charge positive (2/100 d'électron) ; il devrait s'agir là d'une molécule presque covalente, qui par ce fait devrait être assez stable ; mais étant donné que les éléments constituant les molécules ne se trouvent pas dans un état stable (d'après leurs propriétés) il en résulte que la molécule elle-même ne reste pas stable.

Le nitrate de fluor ainsi que nous l'avons dit ne peut être préparé par la méthode utilisée par nous, pour les autres nitrates d'halogènes, mais Pauling l'a obtenu par action directe du fluor sur l'acide nitrique. D'après les charges partielles calculées sur les molécules isolées nous voyons que dans ce cas on ne peut parler de sel d'halogène positif.

Nous voyons encore que les charges positives sur les halogènes dans le cas des sulfates diminuent ; dans le cas des phosphates on constate une plus grande diminution encore, et le chlore y devient négativement chargé.

Dans le cas des sels d'halogènes trivalents (réels ou hypothétiques) nous obtenons les charges partielles suivantes :

Charges partielles sur les atomes d'halogènes des molécules (réelles ou hypothétiques) de nitrates d'halogène trivalent :

$$I(+0{,}32) ; Br(+0{,}12) ; Cl(+0{,}02) ; F(-0{,}16).$$

Charges partielles sur les atomes d'halogènes des molécules (réelles ou hypothétiques) des sulfates d'halogène trivalent :

$$I(+0{,}29) ; Br(+0{,}10) ; Cl(+0{,}01) ; F(-0{,}16).$$

Charges partielles sur les atomes d'halogènes des molécules (réelles ou hypothétiques) des phosphates d'halogène trivalent :

$$I(+0{,}22) ; Br(+0{,}05) ; Cl(-0{,}04) ; F(-0{,}20).$$

Nous voyons que dans le cas des halogènes trivalents la situation se présente de la même façon que dans le cas des halogènes monovalents positifs. Seulement, lorsqu'il s'agit des halogènes trivalents les charges partielles de ceux-ci sont légèrement plus fortes. Dans nos expériences sur les halogènes trivalents nous avons obtenu le phosphate, l'acétate et l'iodate d'iode trivalent. Dans le cas du phosphate nous voyons que l'iode est chargé positivement, c'est-à-dire qu'il s'agit ici d'halogène positif. Dans l'acétate nous trouvons que l'iode est également chargé positivement (+ 0,07) il s'agit donc aussi d'halogène positif.

Dans le cas de l'iodate d'iode trivalent malheureusement les calculs des électronégativités de Sanderson ne permettent pas de distinguer entre les quatre atomes d'iode se trouvant dans la molécule, et nous ne pouvons pas calculer la charge partielle que devrait avoir l'atome d'iode que nous considérons comme trivalent.

Dans le cas du nitrate basique de l'iode trivalent $IONO_3$ l'atome d'oxygène dans (IO) qui n'a sûrement pas le même caractère que les

trois autres atomes d'oxygène dans (NO_3) ne nous permet pas de calculer la charge partielle sur l'atome d'iode.

Dans le cas de l'iodate basique ($IOIO_3$) nous rencontrons groupées les difficultés des deux derniers cas considérés, c'est-à-dire qu'il y a impossibilité de distinguer entre les deux atomes d'iode et entre les charges sur les différents atomes d'oxygène.

Toutefois par la théorie de Sanderson nous pouvons prévoir que dans les trois derniers corps considérés l'atome d'iode sera chargé positivement, c'est-à-dire qu'il s'agit effectivement d'halogène positif.

Ces calculs ne nous renseignent pas sur la stabilité des molécules, si cette stabilité n'est pas uniquement liée à la charge des atomes. Naturellement la formation des molécules est beaucoup plus compliquée car elle est influencée par de nombreux facteurs en dehors de la densité électronique moyenne.

Nous avons uniquement voulu montrer par ces calculs appliqués au cas des sels d'halogène, qu'il était possible de distinguer ainsi entre les corps contenant l'halogène à l'état positif (charge partielle positive) et l'halogène à l'état négatif (charge partielle négative) ; ce qui permet de limiter les corps où l'on peut « parler » réellement d'halogène positif.

D'après nos calculs nous pouvons dire que dans les sels d'iode des anions minéraux les plus courants : tels les cyanures, hydroxydes phophates, carbonates, sulfocyanures, sulfites, sulfates, nitrites, nitrates, chlorates, perchlorates, l'iode aurait une charge partielle positive croissante pour la série des sels donnés.

Cette série a été établie par le calcul théorique en ne tenant compte que de la charge partielle positive que l'iode devrait avoir dans ces sels. Expérimentalement, on peut obtenir : soit le corps isolé, soit une solution réagissant comme si elle contenait le sel d'halogène positif. Ont été obtenus le cyanure, l'hydroxyde, le phosphate, le sulfate, le nitrate, le chlorate. En essayant de préparer le carbonate on constate le départ de gaz carbonique ; le sulfite et le nitrite par leurs propriétés réductrices ne permettent pas d'obtenir le sel d'iode positif, en effet même si celui-ci se forme il est réduit par le sulfite ou le nitrite en présence ; pour le perchlorate probablement à cause de son pouvoir oxydant très élevé on ne connaît que le sel d'iode positif trivalent.

Résumé

Notre travail se divise en trois parties :

1) L'étude de l'iode positif monovalent.

2) L'étude de l'iode positif trivalent.

3) Application des électronégativités (« degré de stabilité ») de Sanderson au cas des composés contenant des halogènes positifs.

Iode positif monovalent. — Nous avons étudié les conditions de formation des composés contenant de l'iode positif monovalent. Ces composés sont préparés en principe par réaction entre une solution ou une suspension de sels d'argent dans un solvant non aqueux et une solution d'halogène dans le même solvant. Nous avons étudié les réactions entre l'acétate et le benzoate d'argent et l'iode dans une solution benzénique absolue, les réactions entre nitrate et sulfate d'argent et l'iode ou le brome dans une solution alcoolique absolue, les réactions entre le nitrate et le benzoate d'argent et l'iode en solution chloroformique et en présence de pyridine. Nous avons également signalé la possibilité de fixer les ions I^+ et Br^+ en faibles proportions sur les échangeurs de cations. Nous avons montré que la réaction entre les sels d'argent et l'iode en solution benzénique conduit à un complexe correspondant à la formule globale $(RCOO)_2AgI$. Par les réactions chimiques de ce corps nous avons démontré que l'iode contenu dans cette molécule est à l'état d'oxydation + 1. En effet :

1) Il réagit avec l'iodure de potassium en donnant de l'iode libre, de l'iodure d'argent et le sel de potassium de l'acide organique suivant l'équation :

$$(RCOO)_2AgI + 2KI = I_2 + AgI + 2RCOOK.$$

La libération de l'iode libre correspond à la réaction :

$$I^+ + I^- = I_2$$

ce qui montre bien que l'iode faisant partie du complexe était à l'état positif monovalent.

2) Le complexe est décomposé par l'eau en donnant de l'iodure d'argent, de l'iodate d'argent et l'acide organique suivant l'équation :

$$3(RCOO)_2AgI + 3H_2O = 2AgI + AgIO_3 + 6RCOOH.$$

La formation de $2AgI + AgIO_3$ dans ces proportions précises correspond à la dismutation de l'acide hypoiodeux dans un milieu neutre ou très voisin de la neutralité, ce qui se fait selon l'équation :

$$3IOH = 2HI + HIO_3.$$

L'iode contenu dans le complexe a le même caractère que celui contenu dans l'acide hypoiodeux, c'est-à-dire il est à l'état d'oxydation + 1.

Dans la réaction entre le nitrate et le sulfate d'argent avec l'iode et le brome dans l'alcool absolu nous avons constaté que la réaction est instantanée et stœchiométrique et de la forme :

$$I_2 + AgNO_3 = INO_3 + AgI.$$

Mais, dès le début des réactions secondaires se produisent aussi : en effet il y a formation d'iode positif trivalent suivant l'équation :

$$2INO_3 + AgNO_3 = AgI + I(NO_3)_3.$$

L'iode positif formé oxyde le solvant, c'est-à-dire l'alcool en donnant essentiellement de l'aldéhyde.

Nous avons également montré que la vitesse d'oxydation du solvant par l'iode positif dépend de la nature de l'alcool, la vitesse diminuant quand le nombre d'atomes de carbone augmente.

Les sels d'halogène formés dans ces réactions ne peuvent être isolés (Ils n'existent probablement qu'en solution). En présence de pyridine on peut arriver à faire cristalliser un complexe pyridique de ces sels.

En résumé nous voyons donc que les produits de la réaction entre sels d'argent et halogènes dépendent très fortement des solvants utilisés pour les préparations. Nous pensons pouvoir dire que dans les solvants non ionisants, comme le benzène, le chloroforme, etc., il se forme un complexe contenant l'argent et l'iode à l'état positif ($(RCOO)_2AgI$). Dans les solvants ionisants, comme les alcools, l'iode positif formé se stabilise probablement par la solvatation de I^+, et ces solutions réagissent comme si elles contenaient les sels de l'iode positif monovalent. Nous n'avons pu cristalliser le sel d'iode positif à partir de ces solutions ; tandis que dans les solvants non ionisants en présence de pyridine on peut cristalliser un complexe du sel d'iode positif. Par les expériences faites sur les échangeurs de cations nous avons apporté une preuve nouvelle, que les ions I^+ et Br^+ sont présents dans les solutions alcooliques de leurs sels, et que ces ions existent même dans les solutions alcooliques d'iode et de brome.

Iode positif trivalent. — Nous avons étudié les conditions de formation de l'iode positif trivalent dans l'oxydation de l'iode par l'acide nitrique et par l'ozone et dans la réduction de l'acide iodique en milieux acides sulfurique et phosphorique.

Nous avons trouvé, qu'en oxydant l'iode par l'acide nitrique concentré (99,6 p. 100) nous obtenons selon toute vraisemblance le nitrate basique de l'iode trivalent ($IONO_3$), que le nitrate basique se décompose en atmosphère humide en donnant l'iodate d'iodyle ou iodate basique de l'iode trivalent. Le nitrate basique conservé dans un dessiccateur à potasse et à chlorure de calcium se décompose en donnant de l'anhydride iodique ; nous avons trouvé également que si l'acide nitrique contient un peu d'eau il ne se forme plus uniquement le nitrate basique de l'iode trivalent, mais aussi de l'iodate d'iodyle et si la teneur en eau de l'acide nitrique augmente encore c'est l'acide iodique qui se forme. D'autre part en oxydant une solution d'iode dans le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone ou en oxydant des vapeurs d'iode par un courant d'oxygène ozonisé, on obtient l'iodate d'iode trivalent.

En réduisant l'acide iodique par la chaleur en milieu acide sulfurique nous constatons qu'à un accroissement du temps de chauffage correspond la formation d'une quantité croissante de composés contenant l'iode à l'état trivalent. Si nous effectuons la réduction en milieu acide

phosphorique anhydre on obtient alors l'iodate d'iode trivalent. Nous pouvons constater encore ici la forte influence du milieu dans la décomposition de l'acide iodique par la chaleur : en milieu acide sulfurique on obtient des corps contenant l'iode positif trivalent et l'ion sulfate, probablement le sulfate basique de l'iode trivalent ; tandis qu'en milieu acide phosphorique on obtient l'iodate de l'iode trivalent.

Il y a certainement une influence considérable causée par la solubilité des corps formés dans les différents milieux dans la formation de ces composés. Nous voyons en effet que nous pouvons obtenir le phosphate d'iode trivalent en oxydant l'iode par l'acide nitrique concentré en milieu anhydride acétique contenant de l'acide phosphorique, tandis qu'en réduisant l'acide iodique en milieu acide phosphorique il y a production d'iode trivalent avec formation, non du phosphate d'iode, mais de l'iodate trivalent ; l'iodate d'iode étant sûrement beaucoup moins soluble que le phosphate dans l'acide phosphorique.

Calcul des charges partielles sur les halogènes dans les molécules isolées selon la méthode de Sanderson. — Par ces calculs nous avons pu expliquer le comportement des cyanures d'halogènes pendant leur électrolyse dans les différents solvants non aqueux. Nous avons trouvé des charges partielles positives très faibles sur l'iode dans la molécule de cyanure d'iode (+ 0,06), tandis que sur le brome et le chlore des cyanures correspondants la charge partielle est négative. La faible charge partielle positive de l'iode peut nous expliquer que le cyanure d'iode dans ses réactions chimiques se comporte comme si l'iode était un cation monovalent, et par la faiblesse de cette charge positive nous pouvons également expliquer le comportement électromère du cyanure d'iode lors de l'électrolyse. Nous avons émis l'hypothèse qu'au moment de la scission de la molécule selon le mécanisme de la solvatation le solvant est capable ou non de stabiliser l'ion I^+. Dans le cas de la pyridine, unique cas d'ailleurs où l'iode se comporte comme I^- dans l'électrolyse, l'étude de la conductibilité de l'iode faite récemment par différents auteurs semble justifier notre hypothèse. L'emploi de ces calculs nous a encore permis de montrer que l'iode est chargé positivement, dans les nitrate, sulfate, phosphate d'iode décrits précédemment. D'autre part, ils nous ont permis de classer les anions dans une série cyanure, hydroxyde, phosphate (carbonate), sulfocyanure (sulfite), sulfate (nitrite), nitrate, chlorate, perchlorate, qui donnerait des composés d'iode positif de positivité croissante.

BIBLIOGRAPHIE

(1) G. Charlot. — *Théorie et méthodes nouvelles d'analyse qualitative*, 3e éd., Masson et Cie, 1949.
(2) Fr. Fichter et Fr. Rohner. — *Ber.*, 1909, **42**, 4093.
(3) H. Kappeler. — *Ber.*, 1911, **44**, 3496.
(4) P. Chrétien. — *C. R.*, 1896, **123**, 814.
(5) Kammerer. — *J. Prakt. Chem.*, 1861, **83**, 65.
(6) H. Carlsohn. — *Angew. Chem*,, 1933, **46**, 747.
(7) H. Carlsohn. — *Ber.*, 1935, **68**, 2209.
(8) T. Kikindai et M. Cassel. — *C. R.*, 1951, **232**, 1110.
(9) H. Brusset et T. Kikindai. — *C. R.*, 1951, **232**, 1840.
(10) T. Kikindai. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, 799.
(11) V. Cofman — *J. Chem. Soc.*, 1919, **115**, 1040.
(12) L. Birkenbach. — *Ber.*, 1934, **67**, 1420.
(13) W. Finkelstein. — *Z. Phys. Chem.*, 1926, **124**, 285.
(14) R. M. Clark et M. R. L. Steight. — *Trans. Roy. Soc. Canada*, 1928 [3], **22**, 323.
(15) Peligot. — *C. R.*, 1836, **3**, 9.
(16) Kekule. — *Ann.*, 1861, **117**, 120.
(17) Weltrien. — *Ber.*, 1869, **2**, 335.
(18) Birnbaum. — *Ann.*, 1869, **152**, 111.
(19) Birnbaum et Gaier. — *Ber.*, 1880, **13**, 1270.
(20) Birnbaum et Reinberg. — *Ber.*, 1882, **15**, 456.
(21) A. Simonini. — *Monatshefte*, 1892, **13**, 320.
(22) A. Simonini. — *Monatshefte*, 1893, **14**, 81.
(23) Ch. Prévost. — *C. R.*, 1933, **196**, 1129.
(24) L. Birkenbach et ses coll. — *Ber.*, 1929, **62**, 153, 2065, 2261.
(25) L. Birkenbach et ses coll. — *Ber.*, 1930, **63**, 2528.
(26) L. Birkenbach et ses coll. — *Ber.*, 1932, **65**, 1071.
(27) L. Birkenbach et ses coll. — *Ber.*, 1933, **66**, 1280.
(28) M. I. Uschakow. — *J. Chimie Gén. Russe*, 1931, **1**, 1258.
(29) M. I. Uschakow. — *J. Chimie Gen. Russe*, 1934, **4**, 194.
(30) M. I. Uschakow et W. O. Tschistow. — *Ber.*, 1935, **68**, 824.
(31) H. Brusset et T. Kikindai. — *C. R.*, 1954, **238**, 1322.
(32) Oddo. — *Gazz. Chem. ital.*, 1901, **31**, 11, 151.
(33) H. Carlsohn. — *Ueber eine neue Klasse von Verbindungen des positiv einwertigen Jods*, Verlag Hirzel, Leipzig, 1932.
(34) H. Carlsohn. — *Angew. Chem.*, 1933, **46**, 747.
(35) H. Carlsohn. — *Ber.*, 1935, **68**, 2209.
(36) R. A. Zingaro, J. E. Goodrich, J. Kleinberg et C. A. Vanderwert. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 575.
(37) Audrieth et Birr. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 668.
(38) G. Kortum et H. Wilski. — *Z. phys. Chem.*, 1953, **202**, 35.
(39) E. Millon. — *Ann. Chim. Phys.*, 1844, **12**, 336.
(40) H. Kappeler. — *Ber.*, 1911, **44**, 3496.
(41) R. K. Bahl et J. R. Partington. — *J. Chem. Soc. London*, 1935, 1258.
(42) G. Fouque. — *Chem. Ztg.*, 1914, **38**, 860.

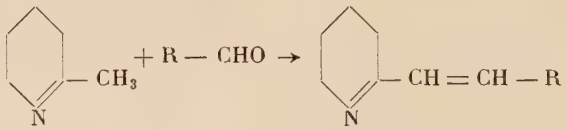
(43) Fr. Fichter et S. Stern. — *Helv. Chim. Acta*, 1928, **11**, 1256.
(44) Andrews et Tait. — *Proc. Roy. Soc.*, 1859, **9**, 606.
(45) J. Ogier. — *C. R.*, 1877, **85**, 957.
(46) J. Ogier. — *C. R.*, 1878, **86**, 722.
(47) Fr. Fichter et Fr. Rohner. — *Ber.*, 1909, **42**, 4093.
(48) M. Beger. — *Chem. Ztg.*, 1909, **33**, 1232.
(49) E. Millon. — *Ann. Chim. Phys.*, 1844, **12**, 330, 345, 353.
(50) E. Millon. — *J. Prakt. Chem.*, 1845, **34**, 321.
(51) P. Chrétien. — *Ann. Chim. Phys.*, 1898, **15**, 367.
(52) M. M. P. Muir. — *J. Chem. Soc. London*, 1909, **95**, 656.
(53) Fr. Fichter et M. Kappeler. — *Z. anorg Chem.*, 1913, **91**, 154.
(54) R. T. Sanderson. — *Science*, 1951, **114**, 670.
(55) R. T. Sanderson. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 4792.
(56) R. T. Sanderson. — *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 535.
(57) R. T. Sanderson. — *Science*, 1952, **116**, 41.
(58) R. T. Sanderson. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 571.
(59) R. T. Sanderson. — *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 1112.
(60) L. Pauling. — *Nature of the Chemical Bond*, 2nd ed. Cornell University Press, 1940.
(61) R. T. Sanderson. — *J. Chem. Educ.*, 1952, **29**, 539.
(62) T. Kikindai. — *C. R.*, 1954, **238**, 1229.
(63) T. Kikindai. — *Bull. Soc. Chim. France*, (sous presse).

CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DES COLORANTS AZOÏQUES DÉRIVÉS DES SELS DIMÉTHYL-1,2 BENZOTHIAZOLIUM

Par Marie-Thérèse LE BRIS

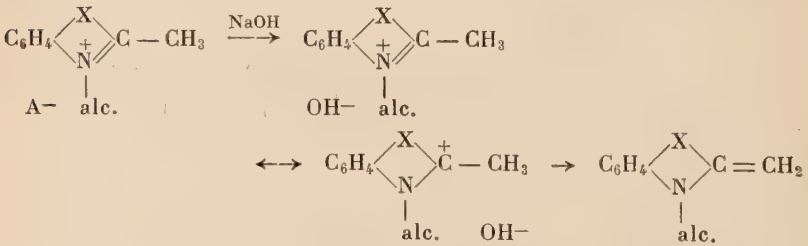
INTRODUCTION

La réactivité des groupes méthyles en alpha ou gamma de l'azote, dans certaines bases hétérocycliques : méthyl-2 ou 4 quinoléines, alpha méthylpyridine — est connue depuis longtemps. Ces bases se condensent, par exemple, avec les aldéhydes en formant des composés styryliques :



Cette réaction exige une température élevée, mais elle est beaucoup plus facile si on transforme ces bases en sels d'ammonium quaternaire, et les sels d' « onium » correspondants sont devenus le point de départ de la synthèse des cyanines, colorants indispensables à la photographie moderne.

La réactivité des groupes méthyles de ces sels a été expliquée par la formation facile de bases méthylènes sous l'action d'agents alcalins, selon le schéma :



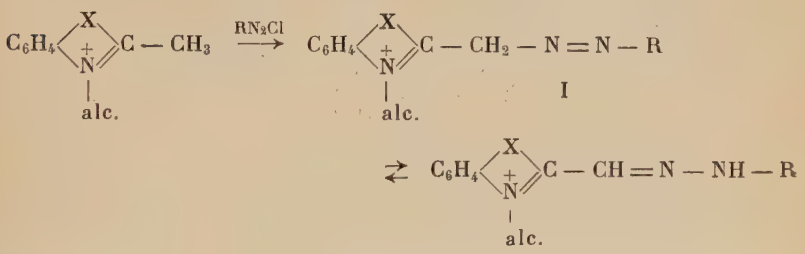
A = anion ; X = S, N, CH = CH...

Ann. de Chim., 13e série, t. 1 (Mars-Avril 1956).

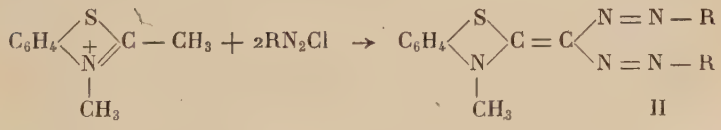
Ces idées fort anciennes ont été confirmées par l'isolement, dans quelques cas particuliers, des bases méthylènes à l'état pur.

Or, une des propriétés classiques des composés méthyléniques est leur facile copulation avec des diazoïques. C'est une réaction de ce type qui donne naissance à la tartrazine de Ziegler ou aux nombreux colorants des pyrazolones.

Malgré l'analogie des bases méthylènes hétérocycliques avec les composés méthyléniques classiques, on ne s'était guère intéressé à l'action des diazoïques sur ces sels. De rares travaux, pleins de confusion, comme on le verra plus loin, signalaient la formation de monoazoïques (I) tautomères d'hydrazones, formés selon le schéma :

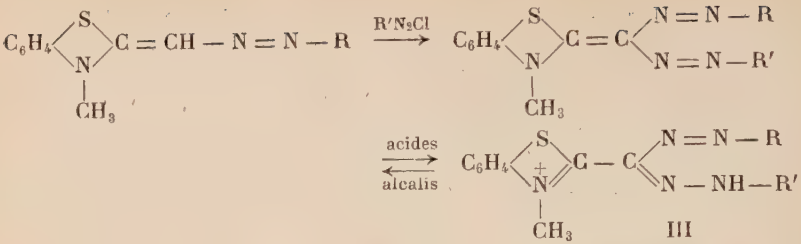


En vue d'étudier cette réaction et, si possible de la généraliser, nous avons entrepris en 1951 l'étude de la copulation des diazoïques sur les sels quaternaires du méthyl-2 benzothiazole ; en faisant réagir des sels de diazonium dérivés d'amines simples telles, par exemple, l'aniline ou la *p*-nitraniline, sur le sulfate de méthyl et de diméthyl-1,2 benzothiazolium, nous avons constaté la formation presque quantitative de disazoïques (II) d'une structure pratiquement sans exemple dans la littérature.



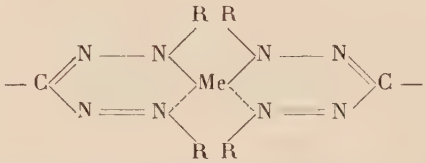
Il ne nous a pas été possible, dans ces cas simples, d'observer de monocopulation, quelles que soient les conditions expérimentales réalisées.

Par des moyens détournés, nous sommes toutefois arrivés à la préparation de différents monoazoïques, qui, après copulation avec une seconde molécule de sel de diazonium, identique ou non à la première, nous ont conduits à des disazoïques symétriques ou dissymétriques, suivant le schéma :



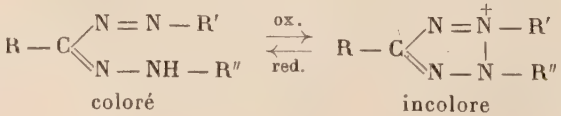
Cette nouvelle classe de colorants présente la particularité intéressante que ces disazoïques, forment, avec les acides forts, des sels dont l'une des formules tautomères est celle des formazanes (III).

Effectivement, tout comme les formazanes classiques, grâce à leur atome d'hydrogène chélaté, les nouveaux produits donnent facilement des complexes métalliques cristallisés et stables du type :



Nous nous sommes alors demandé si la réaction de double copulation était générale dans le cas des sels de méthyl-2 benzothiazole, et nous avons cherché, en particulier, à l'étendre à des sels de diazonium présentant un groupe hydroxyle ou carboxyle en ortho de la liaison azoïque, ceci en raison de l'aptitude que peuvent présenter de tels disazoïques à fournir des complexes métalliques de propriétés tinctoriales intéressantes. Or, ainsi que nous l'exposons plus loin les diazoïques des *o*-aminophénols et de l'acide anthranilique, nous ont conduits généralement, dans une première phase, à des monoazoïques. Néanmoins, dans un certain nombre de cas, une seconde copulation, effectuée sur ces produits dans des conditions bien définies, a permis d'obtenir des disazoïques symétriques, dont nous avons pu préparer quelques complexes.

Une autre propriété intéressante des nouveaux disazoïques est due également à leur analogie avec les formazanes. On sait que ces derniers se transforment, sous l'action des oxydants, en sels de tétrazolium incolores :



Cette réaction, découverte par V. Pechmann et Runge en 1894, a été reprise par Kuhn et Jerchel en 1941, qui ont montré son intérêt dans l'étude des phénomènes biologiques, par exemple la détermination du pouvoir germinatif des graines.

L'application de cette réaction aux disazoïques nouveaux a permis de préparer effectivement les sels de tétrazolium correspondants, tandis qu'une oxydation plus brutale donnait naissance à des produits plus complexes.

PREMIÈRE PARTIE

La réactivité du groupe méthyle en position 2 ou 4 dans les sels quaternaires hétérocycliques. Cas des sels de méthyl-2 benzothiazole.

Les nombreux travaux, menés depuis près d'un siècle sur le problème de la formation et de la constitution des cyanines, permettent aujourd'hui, de connaître de façon approfondie les propriétés particulières des groupes méthyles, fixés en positions 2 ou 4 dans les bases hétérocycliques azotées, et l'effet favorable sur la réactivité de ces mêmes groupes du passage de l'azote ternaire à l'état de sel quaternaire.

Les premières cyanines, en effet, furent préparées par action des alcalis sur des mélanges de sels quaternaires de quinaldine ou de lépidine avec un sel de quinoléine suivant l'équation brute :

$$\underset{\text{I}}{C_9H_7N-CH_3} + \underset{\text{I}}{C_{10}H_9N-CH_3} + KOH \rightarrow \underset{\text{I}}{C_{21}H_{19}N_2} + H_2 + H_2O + IK.$$

Cette réaction fut, par la suite, étendue à de très nombreux hétérocycles azotés (groupe des méthyl : benzothiazole, benzoxazole, pyridine, quinoxaline, etc...). La condition *sine qua non* est que les produits de départ possèdent un groupe méthyle réactif.

Dès le début, les savants pressentent l'importance de la réactivité de ce groupe méthyle en ortho ou para de l'azote — les sels de méthyl-3 quinoléine par exemple ne donnent pas de cyanines — et pensent que, dans les sels de quinaldine, la condensation s'effectue grâce au groupe situé en 2 ou 4 de l'azote quaternaire.

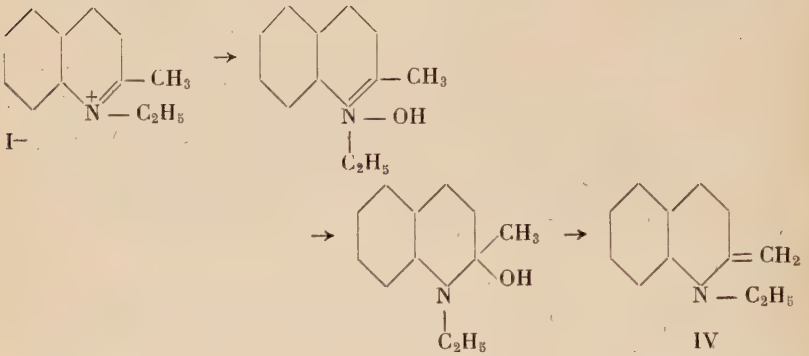
Cette réaction se réalisant à un *p*H élevé, ils étudient le comportement des sels quaternaires en milieu alcalin.

En 1908, Vongerichten et Hofchen [1], traitant de l'iodoéthylate de quinaldine par un alcali, isolent une huile insoluble dans l'eau, à laquelle ils attribuent la formule (IV).

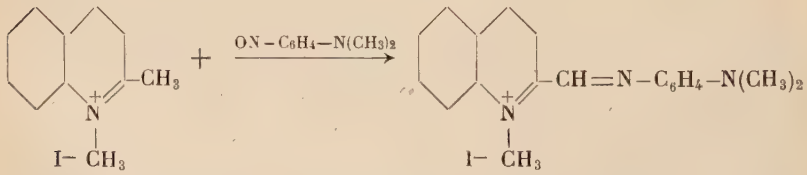
---

[1] Vongerichten et Hofchen, *Ber.*, 1908, **41**, 3054.

Cette base, dissoute dans l'alcool, se condense avec l'iodoéthylate de quinoléine pour conduire à une cyanine, sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un alcali ; ils schématisent ainsi la réaction de formation de la base méthylène, dans le cas de l'iodoéthylate de quinaldine, par analogie avec la structure des sels de quinoléine en milieu alcalin, décrite par Decker en 1903 (2).



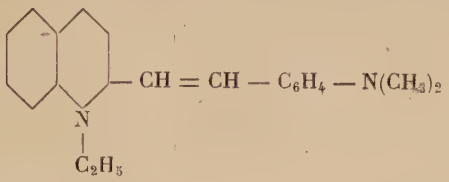
Mais ce n'est qu'après 1920 que König (3), et surtout Mills et ses collaborateurs étudient systématiquement le mécanisme de la formation de ces bases et leurs propriétés. Dans un important mémoire, Mills et Smith (4), étudiant en parallèle la réactivité des bases et de leurs sels montrent combien cette réactivité est exaltée quand on passe des premières aux seconds. Ainsi, alors que les iodométhylates de quinaldine et de lépidine se condensent facilement avec la nitrosodiméthylaniline pour donner des azométhines (5) :



les bases, elles-mêmes, ne donnent lieu à aucune réaction. De même, la quinaldine peut être condensée avec le *p*-diméthylaminobenzaldéhyde par chauffage des deux substances pendant plusieurs heures à 150° (6) avec du chlorure de zinc ; mais l'iodoéthylate, en présence de traces de

(2) Decker, *Ber.*, 1903, **26**, 1205.
(3) König, *Ber.*, 1922, **55**, 330.
(4) Mills et Smith, *J. Chem. Soc. London*, 1922, **121**, 2724.
(5) Kaufmann et Valette, *Ber.*, 1912, **45**, 1736.
(6) Nœlting et Witte, *Ber.*, 1906, **39**, 2750.

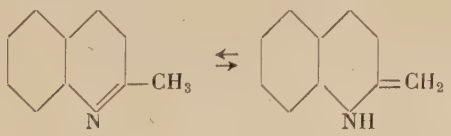
pipéridine, réagit facilement pour donner un dérivé styrylique du type (7) :



Peu après, König, d'une part, Hamer de l'autre (8), signalaient l'intéressante réaction des orthoesters sur ces sels en solution pyridique, réaction qui allait devenir un mode général et rapide de préparation des carbocyanines.

Toujours dans le domaine des colorants, Humphriess (9) condensant divers sels quaternaires avec l'hydrol de Michler obtient des leucodérivés dont l'oxydation conduit à des colorants du triphénylméthane.

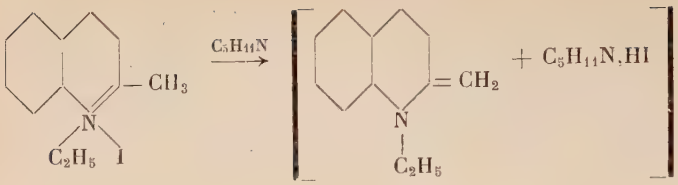
La rapidité des condensations et l'intense coloration des produits obtenus sont des tests remarquables de la réactivité du groupe méthyle dans les sels quaternaires. Mills compare l'activité de ce groupe à celle observée chez les méthylcétones ; pour celles-ci la réactivité du groupe $CH_3 - CO$ dépend essentiellement de leur capacité de passer à une forme énolique $CH_2 = COH$. C'est ce qui explique la condensation lente de la quinaldine avec les aldéhydes, due à la présence de petites quantités de tautomère réactif en équilibre avec la base :

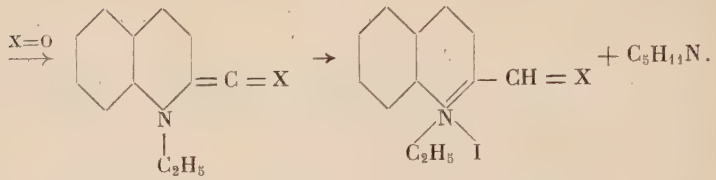


La réactivité du groupe méthyle dans les sels quaternaires s'explique de la même façon. Pour qu'il soit possible de les condenser avec des substances du type $X = O$, il est nécessaire d'être en présence d'une base forte comme la pipéridine ; il se forme alors des bases méthylènes contenant le groupe réactif : $-N\,(alc.) - C = CH_2$ par l'intermédiaire
|
duquel s'effectue la réaction suivant le schéma (10) :

---

(7) König, *J. für prakt. Chem.*, 1912, **86**, 172 ; 1921, **102**, 63.
Barbier, *Bull. Soc. Chim.*, 1920, **27**, 427.
Pope et Mills, *J. Chem. Soc. London*, 1922, **121**, 946.
(8) Hamer, *J. Chem. Soc. London*, 1927, **2**, 2796.
(9) Humphriess, *J. Chem. Soc. London*, 1926, **1**, 374.
(10) Mills et Raper, *J. Chem. Soc. London*, 1925, **125**, 2466.





X = cétone, aldéhyde, dérivé nitrosé...

L'analogie entre le méthyl-2 benzothiazole et la quinaldine n'a pas manqué de frapper les chimistes et, dès 1888, Jacobson [11] remarquait que les deux corps se comportent de la même façon en présence d'anhydride phtalique en donnant une phtalone.

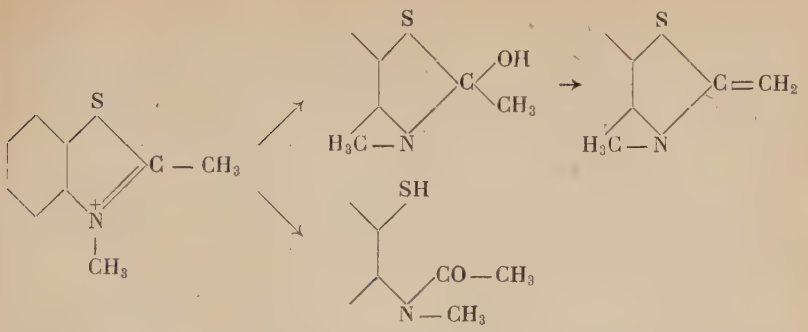
Cependant, ce n'est qu'en 1912 que König eut l'idée de mettre cette analogie à profit en remplaçant les sels de quinaldinium par des halogénoalcoylates de méthyl-2 benzothiazole dans des condensations diverses [12].

Le développement spectaculaire de la chimie des cyanines, après 1920, a provoqué l'étude systématique des propriétés du méthyl-2 benzothiazole. A cette époque, en effet, furent préparées les premières thia- et carbothiacyanines. Mills [13] en comparant les conditions de formation des carbocyanines et des carbothiacyanines montre que, dans un cas comme dans l'autre, la condensation est due au méthyle en alpha de l'azote quaternaire.

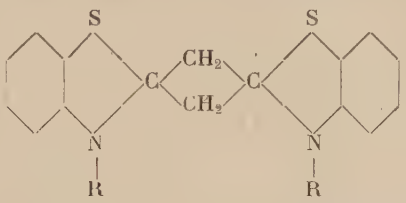
König [14], en 1925, isole, le premier, la base méthylène correspondante en traitant les sels de diméthyl-1,2 benzothiazolium en suspension acétonique, par la soude, préparation mise au point par Clark [15] quelques années plus tard ; celui-ci étudie les conditions et la réversibilité de la réaction, car, suivant la force de l'alcali employé, il se forme, ou non, un produit de scission :

---

[11] Jacobson, *Ber.*, 1888, **21**, 2624.
[12] König, *J. für prakt. Chem.*, 1912, **85**, 514.
[13] Mills, *J. Chem. Soc. London*, 1922, **121**, 460.
[14] König, *J. für prakt. Chem.*, 1925, **109**, 339.
[15] Clark, *J. Chem. Soc. London*, 1928, **2**, 2313.



En fait, Mumm et ses collaborateurs ([16]), à la suite de mesures de masse moléculaire en solution, ont montré que le produit incolore est en fait un dimère, monomérisé sous l'influence des solvants polaires :



Depuis cette époque, la réactivité du groupe méthyle des sels de diméthyl-1,2 benzothiazolium a été amplement mise à profit dans de nombreuses synthèses, tant dans la préparation des thiacyanines, que dans celle de composés styryliques à partir du *p*-diméthyl aminobenzaldéhyde ([17]) et, d'une façon générale, dans les condensations les plus diverses avec des substances présentant un oxygène cétonique.

Si on admet donc que la réactivité du groupe méthyle est due à la formation de bases méthylènes, on doit penser que ces bases se comportent comme les composés méthyléniques classiques également dans d'autres réactions, notamment dans la copulation avec les sels de diazonium.

Copulation des diazoïques avec les composés méthyléniques. — V. Meyer ([18]) a montré que les composés méthyléniques réagissent facilement avec les sels de diazonium pour donner des monoazoïques tautomères des arylhydrazones des cétones correspondantes :

([16]) Mumm, Hinz et Diedrichsen, *Ber.*, 1939, **72**, 2107.
([17]) König, *Ber.*, 1928, **61**, 2065.
([18]) V. Meyer, *Ber.*, 1921, **54**, 2274.

$$R-CO-CH_2-COOR + R'N_2Cl \rightarrow R-CO-\underset{\displaystyle N=N-R'}{\overset{|}{C}}H-COOR$$

$$R-CO-CO-COOR + NH_2NH-R' \rightarrow R-CO-\underset{\displaystyle N-NH-R'}{\overset{\|}{C}}-COOR$$

Cette réaction est utilisée industriellement depuis de nombreuses années pour préparer des colorants azoïques dérivés des pyrazolones, et, plus récemment, elle a fourni des produits industriels dérivés des acétylacétanilides ou de l'ester cyanacétique.

Une étude récente de Hünig et Boes ([19]), postérieure à nos premières publications, expose l'aspect théorique de la copulation des sels de diazonium sur les composés méthyléniques simples. Ces auteurs font réagir des sels de *p*-nitrophényldiazonium sur des composés méthyléniques diversement substitués. Les produits de copulation sont, en majeure partie, soit des hydrazones, soit des composés formazyliques avec élimination de l'un des substituants. La copulation dépend essentiellement de l'aptitude du composé méthylénique à fournir l'anion mésomère réagissant, ainsi que l'explique le schéma suivant dans le cas d'un composé cétonique :

$$-\overset{|}{\underset{||}{C}}-\overset{-}{O}H \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} -\overset{|}{\underset{||}{C}}-\overset{-(-)}{O} \longleftrightarrow -\overset{(-)}{\overset{|}{C}}H-\overset{-}{\underset{|}{C}}=O \underset{-H^+}{\overset{+H^+}{\rightleftharpoons}} -\overset{H}{\overset{|}{C}}H-\overset{-}{\underset{|}{C}}=O$$

anion apte à la copulation

Toute la réaction est donc basée sur la capacité du composé à libérer un proton, et le mécanisme de la formation des hydrazones et des composés formazyliques peut alors être symbolisé de la manière suivante :

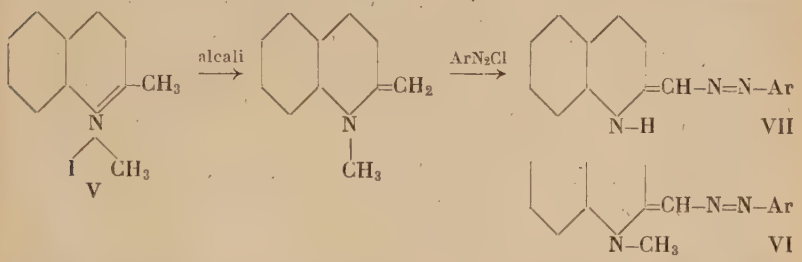
$$CH_2\begin{matrix}COOH\\Y\end{matrix} \underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} \overset{(-)}{C}H\begin{matrix}COOH\\Y\end{matrix} \xrightarrow{RN_2^+} R-N=N-CH\begin{matrix}COOH\\Y\end{matrix}$$

$$\underset{+H^+}{\overset{-H^+}{\rightleftharpoons}} R-N=N-\overset{(-)}{C}\begin{matrix}COOH\\Y\end{matrix} \xrightarrow{RN_2^+} \begin{matrix}R-N=N\\H\\R-N-N\end{matrix}\!\!>C-Y + CO_2.$$

Le but que nous nous étions proposé au début de notre travail était l'examen des conditions dans lesquelles la base méthylène du méthyl-2 benzothiazole réagit avec les diazoïques. Cette question avait déjà été abordée dans le cas de différentes bases hétérocycliques.

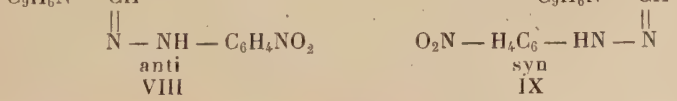
([19]) Hünig et Boes, *Lieb. Ann.*, 1953, **579**, 28.

Premiers essais de copulation sur les bases méthylènes hétérocycliques. — En 1923, W. König ([20]) traitant une solution d'iodométhylate de quinaldine (V) par un alcali, constate qu'elle se comporte comme une émulsion de base méthylène et copule avec le chlorure de *p*-nitrophényldiazonium pour donner un monoazoïque dont l'analyse l'amène à penser qu'il possède, non pas la structure (VI) à laquelle on pourrait s'attendre, mais la structure (VII) :



König conclut alors à une désalcoylation de l'azote au cours de la copulation ; cette hypothèse se trouve confirmée par le fait qu'il obtient, à partir du sel de quinaldinium N-éthylé, le même produit (VII) et que, dans ce cas, l'alcool éthylique formé par la scission peut être décelé dans la solution de copulation, König appuie d'ailleurs ses conclusions sur un mémoire de Karrer ([21]) où celui-ci mentionne des cas analogues de désalcoylation au cours de copulations effectuées sur les N- butyl-et diisoamylanilines. De plus, K. H. Meyer et Auwers ([22]) avaient signalé un phénomène analogue avec les phénols (Les conclusions de Karrer furent d'ailleurs réfutées par la suite ([23])).

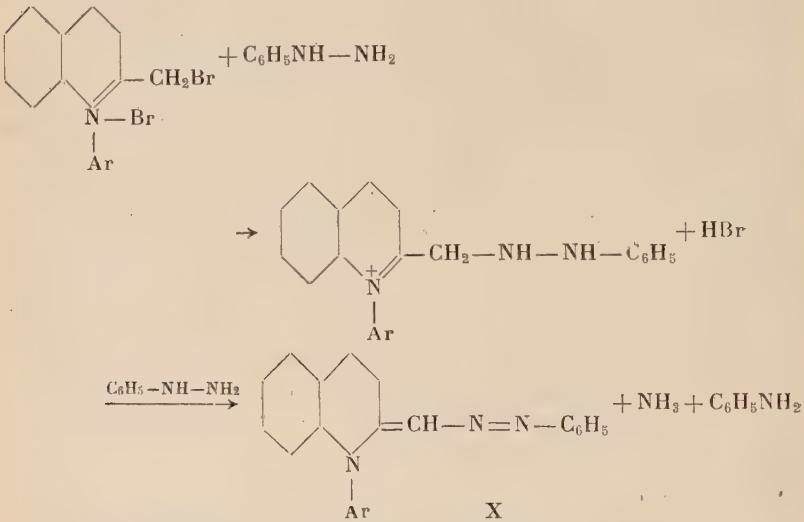
Poursuivant ses travaux, König prépare alors la *p*-nitrophénylhydrazone de l'aldéhyde quinaldique qui, d'après ses hypothèses, doit être identique au produit de copulation (VII). En fait, l'hydrazone jaune et stable aux alcalis apparaît très différente de l'azoïque violet en milieu alcalin. L'auteur compare les spectres d'absorption des deux produits : il en conclut que les corps jaune et violet sont bien isomères et il explique les anomalies observées par un phénomène d'isomérie particulier. A l'hydrazone, il fait correspondre la structure anti (VIII) au produit de copulation, la structure syn (IX) :



([20]) König, *Ber.*, 1923, **56**, 1543.
([21]) Karrer, *Lieb. Ann.*, 1913, **398**, 74.
([22]) K. H. Meyer et Auwers, *Ber.*, 1914, **47**, 1286.
([23]) Reilly et Hickinbottom, *J. Chem. Soc. London*, 1918, **113**, 99.

Ultérieurement, König ([24]) réalise, dans les mêmes conditions, des copulations de sels de diazonium sur les sels de 1,2,3,3-tétraméthyl indoléninium et d'éthyl-1 triméthyl-2,3,3 indoléninium ; pour un même diazoïque, il aboutit dans les deux cas au même colorant, ce qui confirme sa théorie de la désalcoylation.

Mais, presque simultanément paraît un mémoire d'E. Rosenhauer ([25]) sur les colorants azoïques de la quinaldine : il obtient ces colorants d'une manière assez inattendue par action de la phénylhydrazine sur les sels de quinaldinium ω-bromés, suivant la réaction :



La structure de X (dans le cas où Ar = C_2H_5) est confirmée par l'identification de ce produit avec celui obtenu selon la méthode de Kaufmann et Valette ([5]) à partir d'iodoéthylate de quinaldine. Rosenhauer effectue alors la copulation directe en milieu éthéré du chlorure de phényldiazonium sur les sels quaternaires de quinaldine et il aboutit, avec un bon rendement, à des azoïques identiques à ceux obtenus par les précédentes méthodes. A aucun moment, il n'observe de désalcoylation de l'azote, bien qu'il ait étendu cette réaction à plusieurs hétérocycles ([26]), notamment aux sels de triméthylindolénine, de méthyl-2 benzothiazole et d'alpha méthylpyridine ; toutefois, il ne donne aucun détail sur les expériences effectuées sur ces derniers sels, ni sur les colorants qui en résultent.

([24]) König, *Ber.*, 1924, **57**, 144.
([25]) Rosenhauer, *J. für prakt. Chem.*, 1924, **107**, 232.
([26]) Rosenhauer, *Ber.*, 1924, **57**, 1192.

La publication des mémoires de Rosenhauer amène König à revenir sur ses premières conclusions ([27]), et il admet que les azoïques, préparés par lui, sont bien alcoylés à l'azote. Il explique son erreur par le fait qu'il obtient, par copulation sur la base méthylène de la quinaldine, des mélanges de colorants difficiles à séparer, et que, de plus, la nature de l'alcoyle fixé à l'azote n'influe guère sur le maximum d'absorption du colorant. Il recommence toutes ses expériences sur les sels de N-alcoyl quinaldinium (perchlorate ou méthylsulfate), dans des conditions extrêmement précises, et purifie avec un soin minutieux les colorants obtenus, qui sont identiques à ceux de Rosenhauer. La microanalyse confirme la présence de l'alcoyle à l'azote. Toutefois, au cours de la purification du produit préparé par action du chlorure de *p*-nitrophényldiazonium sur le diméthylsulfate de quinaldine en solution pyridique, König sépare, outre l'azoïque N-alcoylé rouge brunâtre, soluble en rouge vif dans l'acide sulfurique concentré, un composé brun violacé, qui se dissout en bleu pur dans l'acide sulfurique. Il déduit de ce fait que ce second colorant pourrait être l'azoïque désalcoylé ou un composé disazoïque, mais comme la purification en est difficile, il ne lui a pas été possible de l'analyser.

Cependant, en 1926, Humphriess ([9]) déclare que les sels quaternaires de quinaldine ne réagissent pas avec le sulfate de phényldiazonium, mais se condensent avec la *p* nitrophénylnitrosamine pour donner des hydrazones identiques à celles obtenues par la méthode de Kaufmann et Valette. Au contraire, les bases elles-mêmes ne réagissent pas avec les nitrosamines, ce qui prouve que la réactivité du groupe méthyle est exaltée par la conversion de la base tertiaire en composé quaternaire.

Dans une thèse, présentée à Dresde en 1925, R. Liebe ([28]), mentionne un cas de double copulation sur le groupe méthyle en alpha de l'azote, dans la bromo-7 méthyl-1 quinaldine. Il attribue au produit obtenu la structure d'un disazoïque, sans apporter, toutefois, aucune preuve à cette affirmation.

E. Ghigi en 1933 ([29]), reprenant la réaction décrite par Rosenhauer, fait agir la phénylhydrazine ou le chlorure de phényldiazonium sur l'iodométhylate de 2.3,3,7-tétraméthyl. indolénine, et obtient facilement les colorants azoïques, dans lesquels la présence de l'alcoyle à l'azote ne fait aucun doute.

Enfin, en 1936 ([30]), Kœnigs et Bueren ont signalé des cas de double copulation sur les sels quaternaires de quinaldine. Ils décrivent la préparation d'un disazoïque dérivé de la *p*-anisidine, obtenu en milieu

([27]) König, *Ber.*, 1924, **57**, 891.
([28]) R. Liebe, *Thèses Dresde*, 1925.
([29]) Ghigi, *Gaz. Chim. It.*, 1933, **63**, 701.
([30]) Kœnigs et Bueren, *J. für prakt. Chem.*, 1936, **146**, 121.

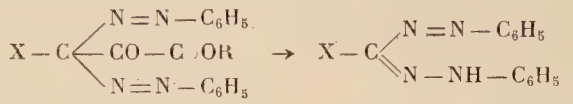
très alcalin, avec un rendement très faible, et donnant une solution sulfurique d'un violet sale. Ces auteurs n'ont pas poursuivi davantage l'étude de ces colorants.

Travaux publiés au cours de nos propres recherches.

Les travaux exposés ci-dessus, et dont les résultats paraissent assez contradictoires, constituaient, au moment où nous avons commencé notre travail, les seuls exemples mentionnés par la littérature au sujet de la copulation sur les bases méthylènes hétérocycliques; mais, depuis quelques années, ce problème a attiré l'attention de divers savants.

Ainsi, Wizinger et Atakan, étudiant l'aspect théorique de la copulation sur les composés éthyléniques, ont observé un cas de double copulation sur les sels de diméthyl-1,2 benzimidazolium : ces sels donnent, avec l'antidiazotate dérivé de la *m*-chloraniline un produit de structure formazylique (Communication privée, juillet 1952).

En 1952, également, nous avons eu connaissance d'un travail de Ried et Hoffschmidt ([31]), qui traitant, en milieu ammoniacal, un ester cétonique du type $X-CH_2-CO-COOR$, par 2 molécules de sel de diazonium, obtiennent un disazoïque instable (XI) qui est immédiatement transformé en formazane (XII).



XI XII

(X = quinoline, quinoxaline, benzoxazole, benzothiazole).

Dans un mémoire récent, Kharkharov ([32]), observant l'action des diazoïques sur les corps possédant un groupe méthyle actif en alpha d'un hétéroatome, décrit sommairement la copulation sur les alpha-méthylpyridine, glyoxaline, acridine. Etudiant, dans les mêmes conditions, le comportement du méthyl-2 benzimidazole, Poray-Kochitz et Mouravitch ([33]) concluent que, ni la base, ni ses sels quaternaires, ne copulent avec les diazoïques ; toutefois, les sels donnent des hydrazones par l'intermédiaire des azométhines. Ils arrivent à réaliser les copulations sur les sels de méthyl-2 benzimidazole substitué dans le noyau aromatique, mais ils pensent que les monoazoïques obtenus sont désalcoylés à l'azote : en effet, les sels N-méthylé et N-éthylé conduisent au même produit.

([31]) Ried et Hoffschmidt, *Thèses Francfort*, 1952.
([32]) Kharkharov, *J. Gen. Ch. U. R. S. S.*, 1953, **23**, 1175.
([33]) Poray-Kochitz et Mouravitch, *J. Gen. Ch. U. R. S. S.*, 1953, **23**, 1583.

Essais de H. Wahl et M.-Th. Le Bris.

En 1951, sur les conseils de M. le Professeur Wahl, j'ai essayé de savoir dans quelle mesure les conclusions formulées par König et Rosenhauer pouvaient être considérées comme rigoureuses et, éventuellement, être étendues à d'autres hétérocycles.

Formation et constitution des nouveaux colorants. — Nos premiers essais ont porté sur les sels du méthyl-2 benzothiazole.

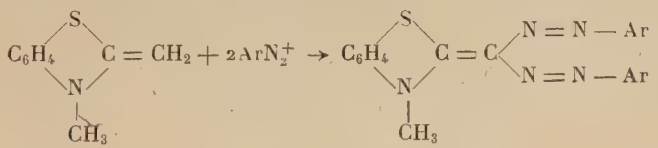
En traitant, par une solution tamponnée de chlorure de *p*-nitrophénylidiazonium, une solution pyridique d'iodométhylate de méthyl-2 benzothiazole nous avons observé la formation d'un colorant rouge violacé de caractères différents de ceux décrits par les auteurs précités. En particulier, il se dissout en bleu dans l'acide sulfurique concentré, alors que les colorants isolés par König et Rosenhauer sont caractérisés par des solutions sulfuriques rouges ou orangées. Ce colorant cristallise dans la pyridine en belles aiguilles à reflets verts (F : 287°). L'analyse quantitative conduit à la composition suivante :

C : 54,88 ; H : 3,31 : N : 21,24 ; S : 6,90 ; O : 14,2

ce qui permet de calculer la formule brute : $C_{21}H_{15}O_4N_7S$ (P. M. 461).

Elle ne correspond pas à celle d'un monoazoïque, mais à la formule d'un disazoïque (XIII : $Ar = C_6H_4NO_2$) ([34]).

Cette observation nous a conduits à supposer que le colorant étudié était le résultat de la fixation de deux molécules de diazoïque sur une seule molécule de base méthylène, suivant le schéma :



(XIII)

Cette formule a été démontrée ultérieurement d'une façon certaine.

Des essais systématiques ont montré que ce disazoïque se forme déjà à partir d'un *p*H relativement bas, 5 à 6.

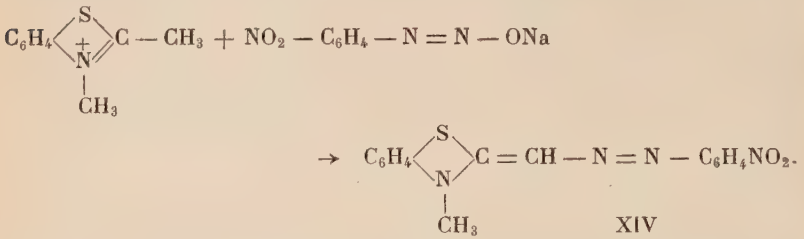
Il est évident que les données de l'analyse quantitative ne peuvent constituer un argument suffisant pour justifier la formule développée que nous avons proposée. Les preuves de la structure de ces nouveaux colorants ont été fournies, d'une part, grâce à leur synthèse en deux phases par l'intermédiaire des monoazoïques, et, d'autre part, par la préparation de disazoïques dissymétriques.

([34]) Wahl et Le Bris, *C. R.*, 1952, **234**, 631.

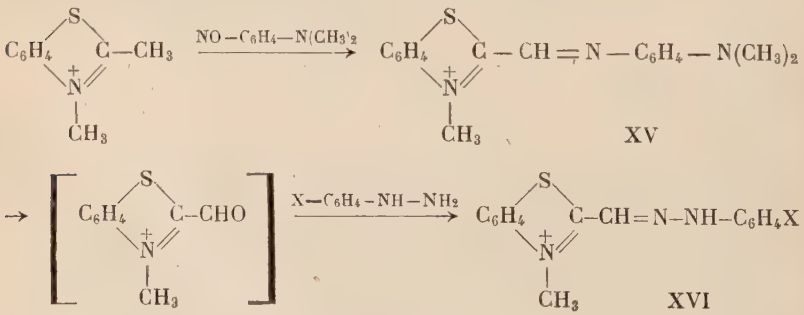
Préparation des monoazoïques. — C'est en vain que nous avons tenté de les préparer directement ; en faisant varier, au cours de la copulation, les conditions de *p*H, concentration ou température, nous n'avons jamais pu saisir de monoazoïque Nous n'avons observé qu'une seule exception dans le cas du monoazoïque dérivé de la *p*-nitraniline qui précipite à l'état à peu près pur, si l'on fait bouillir pendant plusieurs minutes la solution de sel de diazonium avec la solution de sel quaternaire, à un *p*H inférieur à 1,5.

Toutefois, ces monoazoïques ont pu être préparés par des voies détournées, que nous exposerons très brièvement ici ([35]).

a) La *p*-nitrophényl nitrosamine ([36]) réagit à température ordinaire avec les sels quaternaires pour former la *p*-nitrophénylazo-méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline (XIV) ;

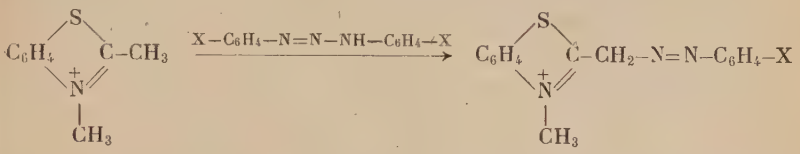


b) On a étendu aux sels de diméthyl-1-2 benzothiazolium la réaction décrite par Kaufmann et Valette à propos d'autres bases hétérocycliques : elle consiste à préparer l'azométhine (XV) par condensation d'un dérivé nitrosé avec un sel quaternaire ; ce composé est hydrolysé en aldéhyde, immédiatement condensé avec une phénylhydrazine pour aboutir à une hydrazone (XVI) tautomère du monoazoïque.



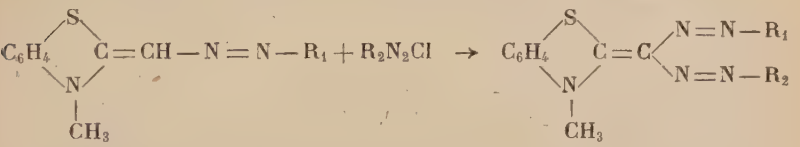
([35]) Wahl et Le Bris, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 1277.
Wahl et Le Bris, *C. R.*, 1952, **235**, 1405.
([36]) Schraube et Schmidt, *Ber.*, 1894, **27**, 514.

c) Par chauffage du sel quaternaire avec les dérivés diazoaminés, suivant la réaction décrite par Knott ([37]) dans le cas de la quinaldine nous avons obtenu un mélange de mono et de disazoïque, ce dernier constituant la majeure partie du produit de réaction.



Tous ces monoazoïques, donnent, dans l'acide sulfurique, des solutions jaune à rouge vif. Les produits de même composition, préparés par ces trois méthodes, sont identiques, comme le prouve la comparaison de leurs points de fusion et de leurs spectres d'absorption.

Préparation de disazoïques en deux phases ([38]). — La copulation, en milieu pyridique, d'une seconde molécule de sel de diazonium sur les monoazoïques obtenus précédemment, nous a conduits à des disazoïques en tous points identiques à ceux obtenus par la double copulation directe (à condition que $R_1 = R_2$ dans le schéma ci-dessous) :

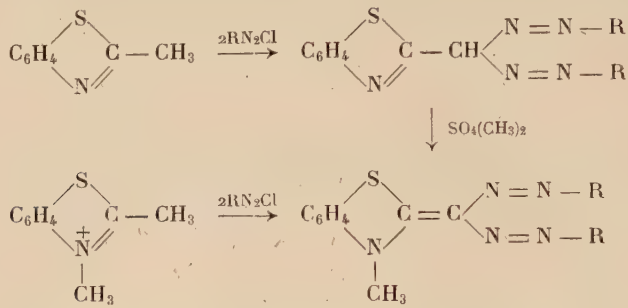


Mais, si on utilise un sel de diazonium différent du premier ($R_1 \neq R_2$), on arrive à des disazoïques dissymétriques dont nous avons préparé quelques échantillons. Pour une composition donnée, quel que soit l'ordre d'introduction des groupes azoïques, on arrive au même produit, et ceci confirme notre hypothèse que ces deux groupes se fixent bien sur le même atome de carbone ([39]).

Preuves de la subsistance de l'alcoyle à l'azote. — En accord avec les conclusions de Rosenhauer, nous pensions qu'il ne se produisait pas de désalcoylation au cours de la copulation ; par conséquent, en faisant varier la nature de l'alcoyle dans les sels quaternaires, nous devions obtenir des disazoïques différents. Effectivement, les colorants N-éthylés que nous avons préparés n'ont aucun caractère commun avec les homologues N-méthylés ([39]).

([37]) Knott, *J. Chem. Soc. London*, 1951, 1586.
([38]) Wahl et Le Bris, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 1281.
([39]) Wahl et Le Bris, *C. R.*, 1953, **236**, 294.
Wahl et Le Bris, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 589 et 592.

D'autre part, H. Wahl et F. Pierrot ([40]), qui ont réalisé la réaction de double copulation sur le méthyl-2 benzothiazole ont obtenu, par méthylation des disazoïques ainsi formés, des colorants identiques à ceux préparés à partir du sel N-méthylé. On peut schématiser ces réactions de la façon suivante :



Enfin, le micro-dosage du groupe méthylimide effectué selon la méthode de Pregl ([41]), sur différents mono et disazoïques a confirmé de manière indiscutable la présence de l'alcoyle à l'azote (*).

Généralisation de la réaction de double copulation. — Nous avons vérifié, avec de nombreux sels de diazonium, ce phénomène de double copulation sur les sels quaternaires de méthyl-2 benzothiazole. Citons notamment les diazoïques dérivés d'amines, telles que : aniline, *p*-chloraniline, 2.5-dichloraniline, *o* nitraniline, acide sulfanilique, *p*-toluidine, *o*- et *p*-anisidines ([42]). Dans tous les cas, la copulation s'effectue très facilement et instantanément, par mélange de la solution aqueuse de sel quaternaire et du diazoïque, en présence de pyridine, ou même en milieu simplement tamponné à l'acétate de sodium.

Par la suite, cette réaction a été étendue, par H. Wahl ([43]) à des dérivés du méthyl-2 benzothiazole comme le méthyl-2 naphtothiazole, le diméthyl-2,5 benzothiazole, le méthyl-2 méthoxy-5 benzothiazole, le méthyl-2 diméthoxy-5,6 benzothiazole.

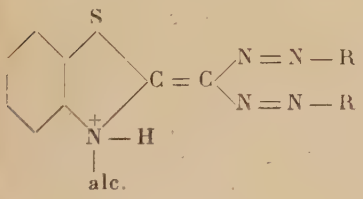
Les sels de méthyl-2 benzosélénazole, de diméthyl-2,3 benzimidazole se comportent de la même manière. Dans les mêmes conditions, les sels de lépidine et de triméthylindolénine, ainsi que la triméthylindolénine n'ont fourni que des monoazoïques ([44]). Les sels de quinaldine condui-

([40]) Wahl et Pierrot, *C. R.*, 1955, **240**, 879.
([41]) Pregl, *Micro-analyse organique quantitative*. Presses Universitaires de France, Paris, 1923, 169.
([42]) Wahl et Le Bris, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 249.
([43]) Wahl, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 251.
([44]) Wahl et Gault, *C. R.*, 1955, **240**, 983.
(*) Expériences inédites.

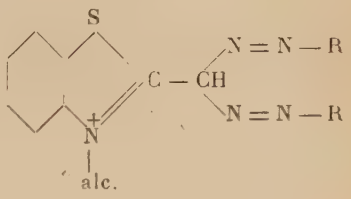
sent à des mélanges difficiles à séparer de mono et de disazoïques, ce qui explique sans doute les erreurs de König ; quant aux sels de méthyl-2 benzoxazole ils donnent, par copulation, des mélanges de mono et de disazoïques, et la fragilité du cycle oxazole introduit une complication supplémentaire due à la formation de produits d'ouverture du cycle ([45]).

Propriétés des nouveaux colorants. Analogie avec les formazanes.

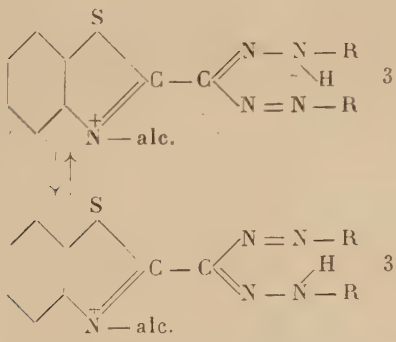
Nous avions observé que les disazoïques préparés à partir d'amines ne contenant pas de groupes fortement électronégatifs, donnent, avec les acides forts, des sels stables auxquels on peut attribuer plusieurs formules tautomères :



1



2



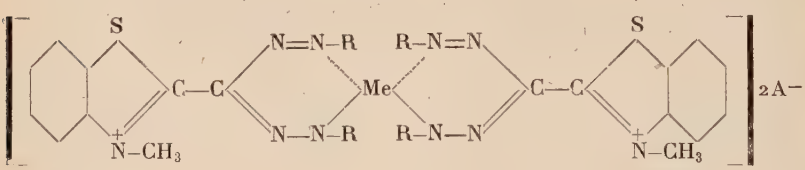
La structure n° 3 fait apparaître la chaîne caractéristique des formazanes : — NH — N = C — N = N — ; par conséquent nos colorants doivent présenter, en principe, les propriétés caractéristiques de ces composés.

([45]) Wahl et Pierrot, *C. R.*, 1956, **242**, 913.

(Pour l'étude complète des composés formazyliques nous renvoyons aux articles récents de Ried et Nineham ([45])). De même que les formazanes classiques, les sels des disazoïques se présentent sous deux formes mésomères 3 et 3′, et, grâce à leur atome d'hydrogène chélaté réagissent avec certains sels métalliques pour conduire à des complexes dont nous avons préparé un certain nombre ([46]) : ce sont des corps très stables, qui précipitent à l'état cristallin lorsqu'on chauffe, en solution alcoolique ou hydroalcoolique, les disazoïques avec un sel de fer, cuivre, cobalt ou nickel. Ces complexes sont de compositions bien définies et correspondent à trois types de structures générales :

$$B_2Me^{II}A_2 \qquad BMe^{III}A_4 \qquad BMe^{II}A_4$$

B représente la base du disazoïque, Me le métal et A l'anion. La structure des premiers peut se schématiser par la formule développée.



Il faut toutefois noter qu'il existe une différence essentielle entre les formazanes classiques et les nouveaux composés, du fait de l'existence de ces derniers, en milieu alcalin, sous forme de disazoïques véritables.

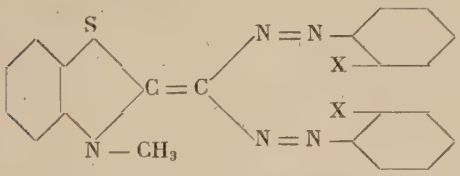
Ayant ainsi exposé l'ensemble des travaux antérieurs, nous allons aborder l'objet même de notre travail, à savoir, la préparation des mono et disazoïques possédant, en ortho du ou des groupes azoïques, au moins un groupe OH ou COOH, susceptible d'intervenir dans la formation de complexes métalliques.

([45]) Nineham, *Chem. Rew.*, 1955 [2], **55**, 355.
Ried, *Angw. Chem.*, 1952, **64**, 391.
([46]) Wahl et Le Bris, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 249.

DEUXIÈME PARTIE

Copulation des diazoïques présentant un groupe OH, COOH ou SO_3H en ortho du groupe azoïque.

La réaction de double copulation sur les sels de méthyl-2 benzothiazole, doit conduire, si l'on utilise des sels de diazonium dérivés des *o*-aminophénols ou de l'acide anthranilique, à des disazoïques du type (XVII) :



X = OH ou COOH

XVII

Les colorants *o*-hydroxy- ou *o*-carboxyazoïques ainsi obtenus doivent être susceptibles, comme tous les colorants de ce type, de donner des complexes métalliques de propriétés tinctoriales intéressantes.

Toutefois, la préparation de disazoïques *o*-hydroxylés ou carboxylés, n'est pas sans présenter de nombreuses difficultés. En effet, en faisant copuler sur le sel quaternaire, en solution pyridique, les diazoïques dérivés des *o*-aminophénols et de l'acide anthranilique, au lieu de la formation instantanée de disazoïques, comme c'était le cas pour de nombreuses amines simples, nous n'avons observé, dans la plupart des cas, qu'une réaction assez lente, conduisant exclusivement à des monoazoïques.

En modifiant les conditions de *p*H, concentration et température, nous sommes arrivés à mettre au point la préparation de quelques disazoïques.

D'autre part, les monoazoïques réagissent en général facilement avec une seconde molécule de sel de diazonium pour donner des disazoïques symétriques ou dissymétriques.

Nous avons jugé également intéressant d'étendre notre étude des composés azoïques ortho substitués aux dérivés de l'acide *o*-sulfanilique; les réactions de ce diazoïque avec le sel quaternaire présentent de nombreuses analogies avec celles des dérivés des *o*-aminophénols, et, de plus, les produits obtenus sont susceptibles d'être des colorants acides pour laine.

Nous examinerons successivement les conditions de préparation et les propriétés de ces diverses catégories de colorants.

Auparavant, nous indiquerons brièvement les méthodes générales suivies au cours des principales réactions effectuées.

Diazotations. — Les ortho aminophénols non sulfonés ont été diazotés suivant la méthode directe ([47]) qui conduit, soit à des solutions, soit à des suspensions de diazo-oxydes.

Dans le cas des amines sulfonées, qui sont insolubles dans les acides, nous avons suivi le mode opératoire indiqué par Fierz-David ([48]) pour le cas de l'acide sulfanilique.

L'acide anthranilique a été traité suivant la méthode indiquée par Vogel ([49]).

Copulations. — Chacun des colorants décrits plus loin exigeant des conditions particulières de préparation, nous ne donnons ici que quelques indications, d'ordre très général, sur la manière d'effectuer les copulations :

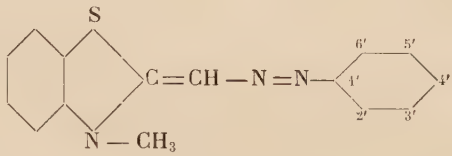
— Dans tous les cas, le copulant est le méthylsulfate de diméthyl-1,2 benzothiazolium, utilisé en solution aqueuse à 25 p. 100.

— Pendant la réaction, la température est maintenue au-dessous de 10°.

— Le diazoïque est tamponné à l'acétate de sodium juste avant emploi.

Préparation des monoazoïques.

De formule générale :



ils sont préparés à partir de quantités équimoléculaires de diazoïque et de sel quaternaire. Toutes les proportions données dans chacune des préparations s'entendent pour 1/10 de molécule de copulant.

1) ***Dérivé de l'o-aminophénol*** : hydroxy-2′ phénylazo-méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : $C_{15}H_{13}ON_3S$ (P. M. 283). — On verse assez rapidement le mélange diazoïque-copulant dans 25 cm³ d'ammoniaque ;

([47]) Fierz-David et Blangey, *Fundamental Processes of Dye Chemistry* (Interscience Publishers New-York), 1949, 259.

([48]) Fierz-David et Blangey, *Fundamental Processes of Dye Chemistry* (Interscience Publishers, New-York), 1949, 261.

([49]) Vogel, *Practical Organic Chemistry* (Longmans, London), 1948, 598.

la copulation est instantanée et la base jaune orangé précipite quantitativement. Elle est soluble en jaune orangé dans la soude très diluée, en vert foncé dans l'acide sulfurique et cristallise en aiguilles rose orangé dans 3 parties de pyridine et 1 partie d'eau. On l'obtient dans un état de pureté analytique, après une seconde cristallisation dans le nitrométhane. F : 191°-191°5.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 14,90 ; S, 11,28. — Calc. : N, 14,84 ; S, 11,31.

Cette base donne sous l'action de l'acide chlorhydrique, un sel rouge grenat très soluble à chaud dans l'eau et dans l'alcool, où il cristallise en très belles aiguilles.

2) ***Dérivé du nitro-4 amino-2 phénol*** : hydroxy-2′ nitro-5′ phénylazométhylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : $C_{15}H_{12}O_3N_4S$ (P. M. 328). — Le sel quaternaire et le diazo-oxyde jaune vif sont mélangés et versés dans 60 cm³ d'ammoniaque. Au bout de 10 minutes, le colorant est pris en une masse rouge, qui est filtrée après acidification. On peut également effectuer cette copulation en présence de pyridine, mais elle est beaucoup plus lente et le rendement plus faible. On prépare la base en traitant le chlorhydrate par l'ammoniaque, et la purifie par lavages successifs à la soude à 3 p. 100 dans laquelle le produit est totalement insoluble.

Le rendement final est de 60 p. 100. Cette base se dissout en jaune dans l'acide sulfurique, et cristallise en aiguilles vert foncé, avec un rendement de 70 p. 100, dans 8 parties de pyridine. La solution pyridique brun jaunâtre vire au rouge foncé sous l'influence des alcalis, F : 250°.

Maximum d'absorption (acétone) : 535 mμ (+ pipéridine : 560 mμ). Coefficient d'extinction moléculaire : $4,07.10^4$ (+ pipéridine : 3,37).

Anal. : Tr. p. 100 : N, 17,06 ; S, 9,60. — Calc. : N, 17,07 ; S, 9,75.

Le chlorhydrate est très soluble dans l'eau et les alcools. Il se dissout à chaud dans 5 parties de glycol éthylénique, où quelques gouttes d'acide chlorhydrique le font précipiter en longues aiguilles jaune orangé avec un rendement de 75 p. 100. F : 250,5° $C_{15}H_{13}O_3N_4SCl$ (P. M. 364,5).

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 9,61. — Calc. : 9,74.

3) ***Dérivé du nitro-5 amino-2 phénol :*** hydroxy-2′ nitro-4′ phénylazométhylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : $C_{15}H_{12}O_3N_4S$ (P. M. 328). — Le diazo-oxyde jaune orangé est peu stable en milieu ammoniacal où il se décompose très rapidement ; d'autre part, la copulation dans la pyridine est extrêmement lente. C'est finalement la méthode suivante qui s'est révélée la plus rentable.

Le mélange diazoïque-sel quaternaire est versé très lentement dans 200 cm³ de pyridine ; on laisse reposer pendant quelques heures dans la glace, puis élève la température de 30° pendant 3 heures. Le monoazoïque insoluble est filtré et lavé plusieurs fois par la soude à 3 p. 100. Le rendement en base pure est de 40 p. 100. La base cristallise dans 10 parties de pyridine et 4 parties d'eau, sous forme de belles aiguilles vertes à reflets mordorés, insolubles dans la soude, solubles en violet dans la pyridine et en rouge vif dans l'acide sulfurique. F : 243,5°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 17,14 ; S, 9,65. — Calc. : N, 17,07 ; S, 9,75.

On prépare le chlorhydrate en triturant, dans un mortier, la base purifiée, avec de l'acide chorhydrique dilué. C'est une poudre marron clair, soluble à chaud dans 100 parties d'eau. Par acidification de la solution aqueuse, on précipite quantitativement des aiguilles rouge orangé (F : 224°).

Analyse du chlorhydrate : $C_{15}H_{13}O_3N_4SCl$ (P. M. 364,5).

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 9,87. — Calc. : 9,74

4) ***Dérivé du chloro-4 amino-2 phénol :*** hydroxy-2′ chloro-5′ phénylazo-méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : $C_{15}H_{12}ON_3SCl$ (P. M. 317,5). — Le mélange du sel quaternaire et du diazo-oxyde brun est versé assez rapidement dans 70 cm³ de soude à 35 p. 100 refroidie à — 5°. Après un repos de deux heures, on acidifie pour filtrer le chlorhydrate brun qui est lavé plusieurs fois à l'eau bouillante. Rendement : 62 p. 100. Ce chlorhydrate donne une solution aqueuse brune dans laquelle l'ammoniaque fait précipiter la base ; celle-ci est soluble en jaune dans l'acide sulfurique et cristallise dans 5 parties de pyridine en présence de quelques centimètres cubes d'eau en donnant, avec un rendement de 50 p. 100, des paillettes marron à reflets dorés. Après une seconde cristallisation dans 30 parties de nitrométhane, on obtient des plaquettes vert foncé. F : 217°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 13,58 ; Cl, 11,38. — Calc. : N, 13,57 ; Cl, 11,47.

5) ***Dérivé de l'amino-2 sulfamido-4 phénol :*** hydroxy-2′ sulfamido-5′ phénylazo-méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : $C_{15}H_{14}O_3N_4S_2$ (P. M. 362). — Les solutions de sel quaternaire et de diazoïque sont versées simultanément et sous agitation mécanique dans 60 cm³ d'ammoniaque à 25 p. 100. On laisse reposer 15 heures, à température ambiante ; la solution qui devient noire et visqueuse est acidifiée et on filtre le chlorhydrate orangé vif qui précipite quantitativement. On obtient la base brun noirâtre en triturant le sel avec de l'ammoniaque. Elle cristallise avec un rendement de 65 p. 100 dans 10 parties de pyridine et

2 parties d'eau en aiguilles rouge orangé solubles en jaune dans l'acide sulfurique F : 248°.

Maximum d'absorption (acétone) : 483 mμ.

Coefficient d'extinction moléculaire : $3{,}46 . 10^4$.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 15,44; S, 17,05. — Calc. : N, 15,47 ; S, 17,68.

Le chlorhydrate est insoluble dans l'eau et les solvants organiques usuels, très soluble en jaune dans 5 parties de glycol dans lequel il précipite, après addition de quelques gouttes d'eau, en aiguilles jaune orangé : $C_{15}H_{15}O_3N_4S_2Cl$ (P. M. 398,5).

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 8,87. — Calc. : Cl, 8.90.

6) ***Dérivé de l'acide amino-2 phénol sulfonique-4 :*** acide hydroxy-2′ phénylazo-méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline sulfonique-5′ : $C_{15}H_{13}O_4N_3S_2$ (P. M. 363). — Une addition de pyridine au mélange sel-diazoïque ne provoque pas de copulation, alors que l'ammoniaque conduit à un mélange de mono et de disazoïque ; mais, en versant le mélange dans 100 cm³ de carbonate de sodium à 15 p. 100, le sel de sodium rouge brique du monoazoïque précipite quantitativement en quelques heures. Extrait par l'alcool au kuma-gava, ce sel se présente en paillettes rouge foncé très solubles dans l'eau. Par acidification de la solution aqueuse, l'acide libre cristallise en aiguilles rouge orangé avec un rendement de 65 p. 100.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 11,50 ; S, 17.43. — Calc. : N, 11,57 ; S, 17,63.

7) ***Dérivé de l'acide anthranilique :*** Acide phénylazo-méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline carboxylique-2′ : $C_{16}H_{13}O_2N_3S$ (P. M. 311). — Le mélange de la solution acide du diazoïque et de celle du sel quaternaire est versé rapidement dans une solution saturée d'acétate de sodium. La réaction est complète au bout de 48 heures. Le chlorhydrate précipite après acidification, avec un rendement de 60 p. 100, en aiguilles jaune orangé solubles en jaune dans l'acide sulfurique. La copulation en présence de pyridine ou de phosphate di- ou trisodique, conduit au même résultat. L'acide libre est précipité dans la solution aqueuse du chlorhydrate par neutralisation exacte de celle-ci, par l'ammoniaque. Il est peu soluble dans l'eau et l'alcool, et cristallise dans 20 parties de nitrométhane en belles paillettes rose orangé. F : 253°.

Maximum d'absorption (alcool) : 467 mμ.

Coefficient d'extinction moléculaire : $3{,}65 . 10^4$.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 13,26 ; S, 10,15. — Calc. : N, 13,50 ; S, 10,29.

Le chlorhydrate est peu soluble dans les solvants organiques ; il se dissout facilement dans l'eau où une addition d'acide chlorhydrique le

fait se déposer en aiguilles rouge orangé. F : 226,5°-227°. $C_{16}H_{14}O_2N_3SCl$ (P. M. 347,5).

Anal. : Tr. p. 100 : N, 12,09 ; S, 9,06. — Calc. : N, 12,09 ; S, 9,20.

8) ***Dérivé de l'acide o.sulfanilique*** : acide phénylazo-méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline sulfonique-2′ : $C_{13}H_{13}O_3N_3S_2$ (P. M. 347). — La solution du diazoïque est versée assez rapidement dans celle du sel quaternaire. La copulation dure une vingtaine d'heures, à une température comprise entre 0° et 5°. Le monoazoïque rouge orangé précipite quantitativement et est filtré tel quel. L'acide cristallise avec un rendement de 70 p. 100 dans 5 parties d'acide acétique.

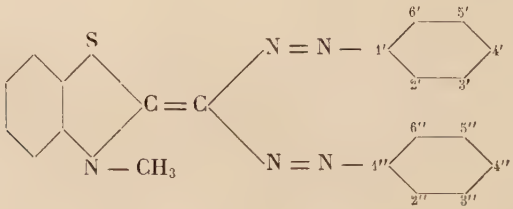
Anal. : Tr. p. 100 : N, 12 ; S, 17,88. — Calc. : N, 12,10 ; S, 18,44.

9) ***Dérivé de l'anthranilate de méthyle*** : sulfate acide de l'ester méthylique de l'acide phénylazo méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline carboxylique-2′ : $C_{17}H_{15}O_2N_3S$, SO_4H_2 (P. M. 423). — Nous verrons plus loin que le diazoïque préparé à partir de l'anthranilate de méthyle conduit exclusivement à un disazoïque. Le monoazoïque correspondant a pu être obtenu indirectement par estérification du monoazoïque *o*-carboxylé. décrit ci-dessus. Ce colorant, en suspension dans 18 parties de méthanol et 3 parties d'acide sulfurique à 66° Bé, est porté au bain-marie bouillant pendant 1,45 h. On obtient finalement une solution rouge orangé où se dépose, par refroidissement, avec un rendement de 80 p. 100, le sulfate de l'ester. Cristallisé dans 30 parties d'alcool éthylique, ce sulfate se présente sous forme d'aiguilles rouge orangé. F. : 203,5°-204° (alors que le sulfate de l'acide fond à 218° et le mélange à 160°).

Anal. : Tr. p. 100 : N, 9,96 ; S (total), 15,40. — Calc. : N, 9,93 ; S, 15,13.

Préparation de disazoïques symétriques.

Formule générale :



Leur préparation est délicate et les principales difficultés viennent du *p*H élevé exigé pour la copulation. La forte alcalinité du milieu

entraîne, en effet, une plus grande instabilité des diazoïques, dont certains, comme les dérivés des nitroaminophénols, sont décomposés avant d'avoir réagi ; même en maintenant la température aussi basse que possible, généralement au-dessous de 0°, on n'arrive jamais à empêcher complètement la transformation des diazoïques, de sorte que les produits obtenus sont souvent très impurs et les rendements faibles, sauf dans le cas des colorants sulfonés.

Dans toutes les préparations, nous donnons les proportions pour 1/10 de molécule de copulant et 1/5 de molécule de sel de diazonium tamponné à l'acétate de sodium.

1) ***Dérivé de l'o aminophénol :*** *bis* (hydroxy-2′ phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : $C_{21}H_{17}O_2N_5S$ (P. M. 403). — On verse assez rapidement le mélange diazoïque-sel quaternaire dans 100 cm³ de soude à 35 p. 100. Il se forme immédiatement un précipité brun foncé à reflets verdâtres, qui est filtré au bout de 5 à 6 heures et lavé à chaud à la soude à 3 p. 100, puis à l'eau bouillante jusqu'à ce que le filtrat soit incolore. Le rendement est de 50 p. 100. La base est insoluble dans la soude, soluble en vert vif dans l'acide sulfurique ; les solutions alcoolique et pyridique rouge brunâtre virent au rouge violacé sous l'action des alcalis. La base cristallise dans 5 parties de pyridine et 1 partie d'eau en aiguilles vert foncé ; elle est analysée après une seconde cristallisation dans 80 parties de nitro-méthane. F : 255°.

Maximum d'absorption (acétone) : 485 mμ (+ pipéridine : 550 mμ).
Coefficient d'extinction moléculaire : $3{,}87.10^4$ (+ pipéridine $3{,}17.10^4$).

Anal. : Tr. p. 100 : N, 17,46 ; S, 8,48. — Calc. : N, 17,37 ; S, 7,94.

2) ***Dérivé du chloro-4 amino-2 phénol :*** *bis* (hydroxy-2′ chloro-5′ phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : $C_{21}H_{15}O_2N_5SCl_2$ (P. M. 472). — En versant le mélange diazoïque-copulant dans 100 cm³ de soude à 35 p. 100, on obtient un abondant précipité brun donnant, dans l'acide sulfurique, une solution vert jaunâtre. Après filtration, la base est lavée 4 fois à la soude à 3 p. 100, puis après séchage, à chaud au nitro-méthane et à froid au dioxanne.

Le rendement final en base purifiée est de 30 p. 100 ; elle est insoluble dans la soude, peu soluble dans les alcools et la pyridine ; elle se dissout en vert vif dans l'acide sulfurique. Après, extraction par le trichloréthylène au kuma-gava, on obtient des aiguilles vert foncé qui sont recristallisées dans 50 parties de xylène. F : 274°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 15,21 ; Cl, 14,90. — Calc. : N, 14,83 ; Cl, 15,04.

3) ***Dérivé de l'amino-2 sulfamido-4 phénol :*** *bis* (hydroxy-2′ sulfamido-5′ phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline :

$C_{21}H_{19}O_6N_7S_3$ (P. M. 561). — Le mélange diazo-oxyde-copulant est versé dans 100 cm³ de soude à 35 p. 100 et le colorant précipité par acidification de la solution brun foncé obtenue. Après lavage au dioxane bouillant, il reste 63 p. 100 de base pure, très soluble en rouge noirâtre dans l'eau et dans la pyridine où une addition d'eau fait virer la solution au vert. Une ébullition prolongée dans la pyridine rend le disazoïque complètement insoluble et il précipite en petites aiguilles solubles en bleu pur dans l'acide sulfurique. Il n'a pas été possible de recristalliser ce produit qui a été analysé tel quel. F : 288,5°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 17,38 ; S, 16,32. — Cal. : N, 17,47 ; S, 17,11.

4) ***Dérivé de l'acide o-sulfanilique :*** acide *bis* (phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline, -disulfonique-2″ : $C_{21}H_{17}O_6N_5S_3$ (P. M. 531). — L'addition, au mélange diazoïque-sel, d'un excès d'acétate de sodium, de pyridine ou d'ammoniaque, conduit au monoazoïque. Mais en versant lentement le mélange dans 30 cm³ d'ammoniaque on obtient un colorant soluble en bleu verdâtre dans l'acide sulfurique et qui est, en majeure partie, du disazoïque. Après repos au froid, durant une quinzaine d'heures, le sel d'ammonium est filtré ; il donne une solution aqueuse rouge foncé dans laquelle l'acide libre pur se dépose en aiguilles rouges après acidification. Ce disazoïque est soluble en bleu pur dans l'acide sulfurique, en rouge grenat dans l'eau et l'alcool. Dissous dans 10 parties d'eau, il cristallise en petits bâtonnets par addition d'acide chlorhydrique ; il est analysé après 3 cristallisations successives.

Anal. : Tr. p. 100 : S, 18,03. — Calc. : S, 18,08.

5) ***Dérivé de l'acide anthranilique :*** acide *bis* (phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline, -dicarboxylique-2″. — La préparation de ce composé présente de nombreuses difficultés, tant dans la réalisation de la copulation, que dans la purification du colorant. Bien que nous ne soyons pas parvenus, en dépit de très nombreux essais, à isoler ce corps dans un état de pureté analytique, nous décrirons les méthodes de préparation et les propriétés principales du colorant obtenu, qui présente toutes les caractéristiques du disazoïque attendu.

En effectuant la copulation dans la soude concentrée, comme dans le cas des dérivés de l'*o*-aminophénol, il se forme toujours un mélange, difficile à séparer de mono- et de disazoïque. Devant l'impossibilité de réaliser la double copulation directe, il fallait recourir à des moyens détournés.

Deux possibilités se présentaient, nous les étudierons successivement :

Préparation en deux phases. — Le diazoïque dérivé de l'acide anthranilique copule avec une grande facilité sur le monoazoïque dissous dans la soude concentrée ; la solution initiale jaune vire immédiatement au rouge foncé. Par acidification de cette solution précipite un produit brun, soluble en bleu pur dans l'acide sulfurique, en rouge dans les solutions alcalines et insoluble dans l'eau pure. Il donne, en milieu alcoolique, des complexes de nickel et de cobalt. Tous les essais de cristallisation ont été vains, quels que soient les solvants utilisés, bien que, d'après la solution sulfurique, ce produit semble très pur.

Préparation par saponification du disazoïque dérivé de l'anthranilate de méthyle. — En faisant bouillir ce disazoïque en solution alcoolique avec la quantité calculée de soude concentrée, on obtient une solution rouge foncé où précipite, par acidification, un produit rouge grenat, soluble en bleu dans l'acide sulfurique et en rouge noirâtre dans les alcalis. Cette préparation est très délicate et exige une surveillance constante, un chauffage trop prolongé ou un excès d'alcali détruisant le disazoïque en donnant des résines. Pas plus que dans la précédente méthode, il n'a été possible d'obtenir le colorant à l'état cristallisé.

6) ***Dérivé de l'anthranilate de méthyle :*** ester diméthylique de l'acide *bis* (phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline, -dicarboxylique-2'' : $C_{25}H_{21}O_4N_5S$ (P. M. 487). — La diazotation de l'anthranilate de méthyle est effectuée selon la méthode directe. Les solutions de diazoïque et de sel quaternaire sont mélangées et versées lentement dans 600 cm³ de pyridine. On filtre, au bout de 3 heures, le précipité rouge foncé formé (rendement 25 p. 100) ; dans le filtrat, acidifié à chaud, cristallise le chlorhydrate (rendement : 55 p. 100).

La base est rouge vif, soluble en rouge orangé dans les alcools, la pyridine, le nitro-méthane, le dioxanne, et en bleu dans l'acide sulfurique. Elle cristallise en paillettes rouge foncé dans 40 parties d'alcool méthylique. F : 200°.

Maximum d'absorption (alcool) : 455 mμ. Coefficient d'extinction moléculaire : $2{,}57.10^4$.

Anal : Tr. p. 100 : N, 14,37. — Calc. : N, 14,37.

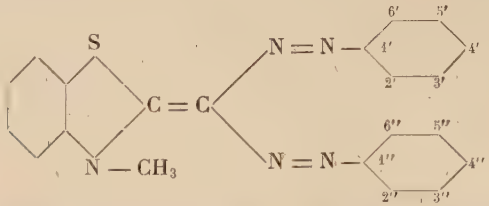
Le chlorhydrate cristallise, avec un rendement de 68 p. 100, en aiguilles rouges à reflets verts, dans 6 parties d'alcool éthylique (F : 123,5°).

Analyse du chlorhydrate : $C_{25}H_{22}O_4N_5SCl$ (P. M. 523,5).

Anal. : Tr. p. 100 : Cl, 6,80. — Calc. : Cl, 6,78.

Préparation de disazoïques dissymétriques.

Formule générale :



La formation rapide et quantitative des monoazoïques dérivés des aminophénols et des acides anthranilique et *o*-sulfanilique constitue une base tout indiquée pour la préparation de disazoïques dissymétriques ; le second groupe diazoïque peut être ou non ortho substitué par un groupe OH, COOH ou SO_3H. Le nombre des combinaisons possibles est évidemment considérable et des essais qualitatifs ont été effectués avec de nombreux sels de diazonium. Nous nous limiterons à la description de quelques-uns de ces colorants.

Les proportions données s'entendent pour 1/10 de molécule de monoazoïque et 1/10 de molécule de sel de diazonium tamponné à l'acétate de sodium.

Copulations effectuées sur l'hydroxy-2' phénylazo méthylène-2 methyl-1 benzothiazoline.

Du chlorure de *p*-chlorophényldiazonium (hydroxy-2' phénylazo) chloro-4'' phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : $C_{21}H_{16}ON_5SCl$ (P. M. 421,5).

Le chlorhydrate du monoazoïque est dissous à chaud dans 500 cm³ d'eau et refroidi dans la glace sous agitation mécanique ; on ajoute 200 cm³ de pyridine, puis, très lentement, la solution de sel de diazonium ; la température ne doit pas dépasser 0°. La réaction est rapide et, au bout d'une heure, on filtre le colorant rouge qui a précipité quantitativement. Il est soluble en rouge brun dans la pyridine et en bleu dans l'acide sulfurique. On le cristallise dans 11, puis dans 20 parties de pyridine et 2 parties d'eau et, enfin, dans 15 parties de nitro-méthane pour obtenir des paillettes rouges. F. 255°.

Maximum d'absorption (acétone) : 465 mμ ; coefficient d'extinction moléculaire : $3{,}65.10^4$.

Anal : Tr. p. 100 : N, 16,50. — Calc. : N, 16,61.

Du diazo-oxyde dérivé de l'amino-2 sulfamido-4 phénol (hydroxy-2' phénylazo) (hydroxy-2'' sulfamido-5'' phénylazo) méthylène-2 méthyl-1

benzothiazoline. — On mélange le diazo-oxyde à une solution du chlorhydrate du monoazoïque dans 600 cm³ d'eau, refroidit à 0°, et verse, sous une agitation mécanique énergique, dans 60 cm³ de soude à 35 p. 100 et 200 cm³ de pyridine. Après acidification et filtration, on obtient le disazoïque, rouge foncé, avec un rendement quantitatif. Il est lavé plusieurs fois à l'acide acétique chaud. La base est soluble en bleu intense dans l'acide sulfurique, en rouge foncé dans la pyridine, les alcools et l'acide acétique. Il n'a pas été possible de la faire cristalliser.

2) ***Copulations effectuées sur l'acide phénylazo-méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline carboxylique-2'.***

a) Du diazoïque dérivé de l'ortho aminophénol : acide (phénylazo) (hydroxy-2'' phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline carboxylique-2' : $C_{22}H_{17}O_3N_5S$ (P. M. 431).

Le monoazoïque est dissous dans la soude diluée, et la solution additionnée après refroidissement de 50 cm³ de soude à 35 p. 100.

On ajoute peu à peu la solution de diazoïque; la copulation, très rapide, conduit à une solution brun foncé dans laquelle, par acidification, précipite un colorant rouge foncé qui est rassemblé par un chauffage d'une heure au bain-marie. L'acide libre est obtenu avec un rendement de 70 p. 100 ; il donne dans l'acide sulfurique une solution bleue, et dans la pyridine une solution rouge violacé. Il cristallise dans 17 parties de pyridine ou dans 12 parties d'alcool en aiguilles vertes à reflets bleutés. F : 217,5°-218°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 16.54. — Calc. : N, 16,25.

Le même produit a été préparé en traitant l'hydroxy-2' phénylazo-méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline par le diazoïque dérivé de l'acide anthranilique, en milieu pyridique. Après cristallisation dans 10 parties de pyridine, on obtient un colorant fondant à 217° (le mélange avec le produit précédent fond à 217°-218°).

Du chlorure de *p*-chlorophényldiazonium : acide (phénylazo) (chloro-4'' phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline carboxylique-2' : $C_{22}H_{16}O_2N_5SCl$ (P. M. 449,5).

Le chlorhydrate du monoazoïque, dissous à chaud dans 500 cm³ d'eau est refroidi sous agitation mécanique, afin que le colorant qui reprécipite soit convenablement dispersé.

On ajoute 200 cm³ de pyridine et la solution de sel de diazonium, et, après 2 heures, encore 150 cm³ de pyridine, il est nécessaire que la température reste inférieure à 0° ; la copulation est lente, et demande environ 24 heures pour être totale. On filtre l'acide après acidification, et le purifie par lavages répétés à l'eau bouillante. Ce disazoïque, obtenu avec un rendement de 80 p. 100, est soluble en bleu intense dans l'acide sulfurique, en rouge orangé, à chaud, dans la pyridine, le nitro-

méthane et le trichloréthylène, et s'y dépose, par refroidissement en aiguilles rouge grenat. Il est analysé après deux cristallisations dans la pyridine aqueuse suivies de deux cristallisations dans le nitro-méthane. F : 253°

Anal. : Tr. p. 100 : N, 15,50 ; Cl, 7,90. — Calc. : N, 15,57 ; Cl, 7,90.

Du chlorure de *p*-nitrophényldiazonium : acide (phénylazo) (nitro-4″ phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline carboxylique-2′ : $C_{22}H_{16}O_4N_6S$ (P. M. 460).

Le chlorhydrate du monoazoïque, dissous dans 400 cm³ d'eau et refroidi à 0° sous agitation mécanique, est mélangé à la solution du diazoïque. On verse rapidement dans le mélange 200 cm³ de pyridine, il se forme immédiatement un précipité brun foncé, soluble en bleu intense dans l'acide sulfurique.

On laisse la copulation se poursuivre pendant une quinzaine d'heures à basse température et acidifie pour filtrer l'acide libre, rouge grenat, qui cristallise, avec un rendement de 50 p. 100, dans 15 parties d'acide acétique, sous forme d'aiguilles rouge foncé ; il est analysé après une seconde cristallisation dans 10 parties d'acide formique. Cet acide donne avec la soude un sel d'un vert très foncé, peu soluble dans l'eau, soluble en rouge foncé dans l'alcool. F : 258°-259°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 18,11. — Calc. : 18,26.

Du diazoïque dérivé de l'acide *p*-sulfanilique : acide *bis* (phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline carboxylique-2′ sulfonique-4″ : $C_{22}H_{17}O_5N_5S_2$ (P. M. 495).

Le mélange des solutions de chlorhydrate du monoazoïque dissous dans 400 cm³ d'eau, et de diazoïque, est versé lentement dans 400 cm³ de pyridine. La copulation dure une vingtaine d'heures ; on peut l'accélérer par chauffage au bain-marie, mais le colorant obtenu est beaucoup moins pur qu'après la réaction à froid. On filtre, en milieu acide, le disazoïque rouge grenat, soluble en bleu dans l'acide sulfurique, peu soluble dans l'eau et l'alcool. On l'obtient dans un état de pureté analytique après deux cristallisations dans 10 parties d'acide formique, en présence de quelques gouttes d'acide chlorhydrique, sous forme de belles aiguilles rouge foncé.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 14,00 ; S, 13,03. — Calc. : N, 14,14 ; S, 12,93.

Copulations effectuées sur l'acide phénylazo-méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline sulfonique-2′.

Du diazoïque dérivé de l'acide *p*-sulfanilique : acide *bis* (phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline, disulfonique-4″ : $C_{21}H_{17}O_6N_5S_3$.

Le monoazoïque, finement pulvérisé, est mis en suspension dans la solution du diazoïque, afin de faire la réaction en milieu aussi concentré

que possible. Le mélange est versé dans 150 cm³ de pyridine et 50 g de glace. La copulation est assez lente ; il se forme une masse rouge et visqueuse qui est acidifiée. L'acide libre rouge grenat précipite avec un rendement de 75 p. 100. Il est soluble en bleu intense dans l'acide sulfurique, et extrêmement soluble dans l'eau. Une addition d'acide chlorhydrique dans la solution aqueuse provoque la formation de très fines aiguilles, qu'il est nécessaire de filtrer sur tissu. Ce colorant est purifié par extraction au kuma-gawa par l'alcool éthylique ; par refroidissement de la solution, se déposent de très belles aiguilles rouges. Comme l'a montré l'analyse, ce disazoïque cristallise avec une molécule d'alcool, qui subsiste même après dessiccation à 140° sous vide. La formule brute correspond en effet à la composition : $C_{21}H_{17}O_6N_5S_3$, C_2H_5OH (P. M. 579). F : 260°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 11,72 ; S, 16,48 ; C, 47,49 ; H, 4,34. — Calc. : N, 12,09 ; S, 16,58 ; C, 47,67 ; H, 3,97.

Du diazoïque dérivé de la *p*-nitraniline : acide (phénylazo) (nitro-4″ phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline sulfonique-2′ : $C_{21}H_{16}O_5N_6S_2$ (P. M. 496).

Le monoazoïque, en suspension dans 200 cm³ d'eau, est mélangé à la solution de sel de diazonium ; on verse dans 150 cm³ de pyridine et 250 g de glace. Le monoazoïque, jaune orangé, met une quinzaine d'heures à disparaître pour faire place à une solution limpide rouge grenat. L'acide libre précipite quantitativement par acidification. Il se dissout en bleu dans l'acide sulfurique, en rouge foncé dans l'acide formique et est insoluble dans l'eau. Il cristallise en aiguilles rouge foncé dans 20 parties d'acide formique.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 16,64 ; S, 12,85. — Calc. : N, 16,94 ; S, 12,90.

Copulation effectuée sur la sulfamido-5′ hydroxy-2′ phénylazo-méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline.

Du chlorure de *p*-nitrophényldiazonium (hydroxy-2′ sulfamido-5′ phénylazo) (nitro-4″ phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline : $C_{21}H_{17}O_5N_7S_2$.

Le diazoïque est ajouté très lentement à une solution du monoazoïque dans 500 cm³ de pyridine ; la température doit rester inférieure à 0°. Il se forme rapidement un précipité rouge qui est filtré et lavé à l'eau. Le rendement est quantitatif. Le disazoïque donne, dans l'acide sulfurique, une solution bleue, et, dans la pyridine, une solution rouge violacé qui vire au bleu en présence de pipéridine ou de potasse alcoolique. La base cristallise, sous forme d'aiguilles vert foncé, dans 40 parties de pyridine ; l'analyse a montré qu'elle retenait une molécule de solvant de

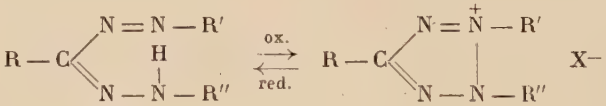
cristallisation, qui n'est pas éliminée après une dessiccation à 140° sous vide. La formule brute correspond en effet à $C_{21}H_{17}O_5N_7S_2$, C_5H_5N (P. M. 590). F : 277,5°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 19,07 ; S, 10,78 ; C, 52,70 ; H, 3,41. — Calc. : N, 18,98 ; S, 10,82 ; C, 52,90 ; H, 3,72.

TROISIÈME PARTIE

Etude de l'oxydation des *bis* arylazo-méthylène-2 méthyl-1 benzothiazolines.

Le caractère de composés formazyliques présenté, en milieu acide, par nos colorants disazoïques, nous a amenés à étudier sur ces produits, une des propriétés les plus importantes des formazanes classiques, à savoir, leur transformation, sous l'action d'agents oxydants, en sels de tétrazolium incolores :



Avant d'examiner les conditions d'application de cette réaction à nos colorants, nous rappellerons brièvement l'aspect actuel de la chimie des sels de tétrazolium.

Les sels de tétrazolium. — Les premiers, en 1894, Von Pechmann et Runge ([50]) observent que, sous l'action d'oxydants spécifiques, les formazanes sont cyclisés, par déshydrogénation, en sels de tétrazolium ; mais, ce sont les travaux de Kuhn et Jerchel, en 1941, qui, en révélant l'intérêt présenté par ces composés dans la recherche biologique, ont donné le départ au développement moderne de ces produits.

1) ***Préparation.*** — La seule voie d'accès à ces produits est l'oxydation des formazanes. On utilisa tout d'abord, comme agent oxydant, les vapeurs nitreuses (Pechmann et Runge ([51])), puis l'oxyde mercurique qui conduit à des hydroxydes de tétrazolium.

Mais les réactifs de choix semblent être le nitrite d'isoamyle en présence d'acide chlorhydrique gazeux, en milieu alcoolique ou chloroformique, l'agent oxydant actif apparaît dans ce cas être l'acide nitreux,

([50]) Von Pechmann et Runge, *Ber.*, 1894, **27**, 2920.
([51]) Von Pechmann et Runge, *Ber.*, 1894, **27**, 323.

produit *in situ*, et surtout le tétraacétate de plomb ([52]) qui réagit en solution chloroformique, à température ordinaire ou à l'ébullition. On a proposé également la N-bromo ([53]) et la N-chlorosuccinimide, la N-chloroacétamide, la N-bromophtalimide, l'hypochlorite de sodium, les hypochlorites d'alcoyle, l'eau oxygénée en présence de pentoxyde de vanadium ([54]).

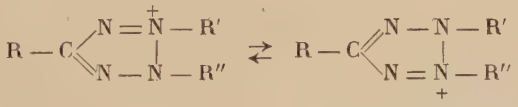
Il n'y a pas de règle générale, et, dans chaque cas, il est nécessaire de déterminer empiriquement la méthode conduisant au meilleur rendement.

On a expliqué les différences de réactivité des formazanes ([55]) par l'influence des substituants sur le carbone 5.

Il est, en outre, possible de préparer de nouveaux sels, par modification de groupes préexistant dans la molécule de sel de tétrazolium.

2) ***Propriétés physiques.*** — Ces composés sont incolores, solubles dans l'eau, du moins pour les termes les plus simples, et donnent des solutions neutres, alors que les bases libres présentent, en solution, une réaction fortement alcaline. Leur saveur amère est caractéristique.

3) ***Propriétés chimiques.*** — Les sels de tétrazolium présentent la même isomérie que les formazanes, un sel résultant de la résonance entre deux formes extrêmes :

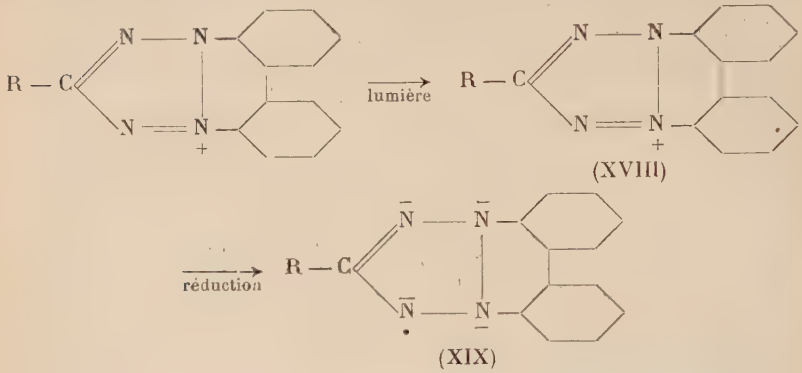


Ils sont résistants à l'oxydation et, à l'opposé des formazanes, remarquablement stables vis-à-vis des acides.

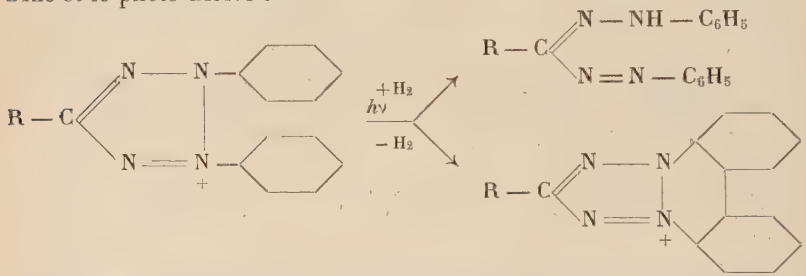
La plupart de ces sels sont sensibles à la lumière. Cette action a été étudiée en détail dans le cas des sels de triphényltétrazolium. L'irradiation, par la lumière ultraviolette, de ce composé en solution alcoolique, le transforme en un photo-dérivé, ayant l'aspect d'aiguilles colorées, présentant une fluorescence bleue, et qui diffère du produit de départ par la perte de 2 atomes d'hydrogène et l'apparition d'une liaison entre les atomes de carbone aromatique en ortho des atomes d'azote. Le photo-dérivé est donc un sel de phényl-5 diphénylène-2,3 tétrazolium (XVIII).

([52]) Kuhn et Jerchel, *Ber.*, 1941, **74**, 941.
([53]) Ried et Hillenbrand, *Lieb. Ann.*, 1954, **590**, 128.
([54]) Ried et Storbeck (non publié).
([55]) Wedekind et Stauwe, *Ber.*, 1898, **31**, 1746.

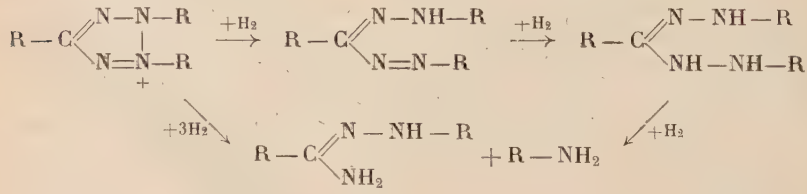
Soumis à l'action réductrice du dithionite de sodium, il conduit à des radicaux verts ou bleus (XIX) ([56]).



L'irradiation en solution aqueuse fait précipiter, à la fois, le formazane et le photo-dérivé :



La réduction du cycle tétrazolique en formazane s'effectue facilement dans des conditions très douces, avec des réducteurs tels que le sulfure d'ammonium ([57]), l'hydrogène sulfuré, ou l'acide ascorbique en milieu neutre. Le dithionite de sodium et l'hydrogénation catalytique ne limitent pas la réduction au stade formazane, mais dégradent la molécule suivant le processus :



([56]) Hausser, Jerchel et Kuhn, *Ber.*, 1948, **82**, 195.
Hausser, *Naturwiss.*, 1949, **36**, 313.
Jerchel et Fischer, *Lieb. Ann.*, 1954, **590**, 216.
([57]) Wedekind, *Ber.*, 1896, **29**, 1846.

Cette hydrogénation graduelle a été démontrée par des mesures de potentiel de réduction ([58]).

4) ***Applications des propriétés des sels de tétrazolium à la recherche biologique.*** — Ces sels sont d'excellents indicateurs d'oxydo-réduction, étant donné leur passage de la forme incolore à la forme colorée suivant qu'on est en présence du composé oxydé ou réduit. Ce phénomène est d'ailleurs à l'opposé de ce qu'on observe avec les autres indicateurs organiques colorés qui, par réduction, passent à l'état de leuco-dérivés.

Ce sont les remarquables travaux de Kuhn et Jerchel ([59]) qui sont à l'origine de l'utilisation des sels de tétrazolium comme indicateurs d'oxydo-réduction dans le domaine biologique.

Ces auteurs, étudiant l'action bactéricide de ces composés sur certains microorganismes, constatent que les bactéries ainsi traitées se colorent en rouge plus ou moins intense. De ce fait, ils tirent la conclusion que les sels de tétrazolium pénètrent dans les cellules où ils subissent une fermentation réductrice en régénérant les formazanes. On observe la même réaction avec les levures et les graines en germination.

Lakon ([60]), à la suite d'expériences identiques sur les graines de céréales, en déduit que l'apparition de la coloration rouge du formazane, constitue un test rapide et sûr du pouvoir germinatif. En effet, les responsables des réductions sont, dans tous les cas, des systèmes enzymatiques, parmi lesquels, les déhydrases ([61]) (cozymases I et II).

Hayer ([62]) injecte une solution de chlorure de triphényl tétrazolium à des cobayes, et constate, après la mort des animaux que, seuls, certains organes ont été colorés par le triphényl formazane et que ce sont les organes sièges d'une haute activité enzymatique (foie et reins) qui sont le plus intensément colorés.

Depuis quelques années, de nombreux savants, ayant constaté le pouvoir réducteur des cellules tumorales vis à-vis des sels de tétrazolium, ont tenté de mettre au point, grâce à cette réaction, une méthode de diagnostic du cancer.

([58]) Kuhn et Mohle, *Ber.*, 1944, **77**, 591.
Kuhn et Jerchel, *Lieb. Ann.*, 1950, **568**, 189.
Ried et Wilk, *Lieb. Ann.*, 1953, **581**, 49.
([59]) Kuhn et Jerchel, *Ber.*, 1941, **74**, 948.
([60]) Lakon, *Ber. deutsch. Bot. Ges.*, 1942, **60**, 299 et 434.
([61]) Shelton et Schneider, *Anat. Record*, 1952, **112**, 61.
Siegert, Bruckel et Ried, *Z. Gas. exp. Med.*, 1951, **117**, 626.
Holscher, *Z. Krebsforsch.*, 1950, **56**, 587.
Rutenberg, Gofstein et Seligman, *Cancer Research*, 1950, **10**, 113.
Rutenberg et Seligman, *Science*, 1951, **113**, 317.
([62]) Hayer, *Naturwiss.*, 1950, **37**, 262.

5) ***Applications non biologiques.*** — Les sels de tétrazolium ont été utilisés comme indicateurs de réduction en solution alcaline ([63]). On a proposé récemment leur emploi pour la production d'images photographiques en couleurs, par imprégnation d'un papier avec des mélanges susceptibles, après exposition à la lumière, de réduire les sels de tétrazolium en formazanes colorés ([64]).

Oxydation des *bis* arylazo-méthylène-2 méthyl-1 benzothiazolines.

Les premières tentatives d'oxydation ont été effectuées avec les agents recommandés dans les cas analogues : tétraacétate de plomb, nitrite d'isoamyle, agissant sur des colorants dérivés du méthylbenzothiazole. Si ces colorants ont été facilement et plus ou moins complètement décolorés par les réactifs précédents, il nous a d'abord été impossible d'isoler des composés cristallisés et homogènes. Par contre l'acide nitrique a conduit facilement à des composés (B) incolores, peu solubles dans l'eau en milieu neutre, très solubles en présence d'acides forts, donnant en milieu alcalin des colorations intenses différentes de celles des produits initiaux. Après purification ces corps ont été soumis à l'analyse : si A représente la composition du colorant initial, les produits d'oxydation nitrique B répondent à la composition brute : $A + O_4 + H_2$ (?) ([65]). Il paraissait *a priori* difficile de préciser la fonction de ces atomes d'oxygène supplémentaires, mais l'étude de la réaction colorée dans la soude a résolu heureusement et d'une façon imprévue cette question délicate.

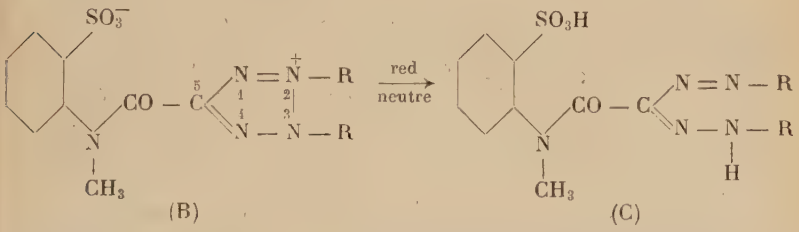
En effet, en chauffant avec la soude alcoolique les produits B précédents, il a été possible d'obtenir dans certains cas une précipitation abondante d'un sel de sodium cristallisé. Ceci est particulièrement aisé avec le dérivé de la *p*-chloraniline ; traité par un acide, le sel de sodium, conduit à un composé cristallisé en aiguilles rouges, solubles dans les alcalis carbonatés ou caustiques, et l'analyse a permis de lui attribuer la formule brute : $C_{14}H_{10}O_2N_4Cl_2$, c'est-à-dire que ce produit est exempt de soufre. Il provient par conséquent d'une scission de la molécule initiale dont il renferme 4 des 5 atomes d'azote et la totalité du chlore.

Les propriétés de ce composé, sa formule brute et enfin sa comparaison avec un échantillon préparé par synthèse, montrent qu'il s'agit de l'acide dichlorophénylformazane carboxylique. D'une façon semblable, à partir du dérivé de l'aniline, on isole l'acide diphénylformazane carboxylique identifié avec un échantillon synthétique. Comment

([63]) Weiner, *Chemist. Analyst.*, 1948, **37**, 55.
([64]) Gevaert Ltd, B. P. 670 883.
([65]) Wahl et Le Bris, *C. R.*, 1955, **240**, 2421.

interpréter la formation de ce produit et en déduire la structure des composés incolores?

L'isolement des formazanes colorés à partir des composés incolores B implique l'existence, dans ces derniers, du reste tétrazolium, et, par conséquent, conduit à admettre que cette partie de la molécule a été simplement oxydée, par l'acide nitrique, en tétrazolium. La coupure de la molécule entre le carbone cyclique, l'azote et le soufre, après l'action successive de l'acide nitrique, puis de la soude, peut s'expliquer si l'hétérocycle a subi une première hydrolyse oxydante lors du traitement nitrique. Les résultats analytiques s'accordent avec ce point de vue si on admet que le soufre a été, en même temps, oxydé à l'état d'anion SO_3^-, et la structure des corps incolores est alors celle d'un méthyl (diaryl-2-3 carbonyl-5 tétrazolium) amino-2′ benzène sulfonate interne, représenté par la formule B ci-dessous (66).



(B) (C)

Cette structure explique leur faible solubilité en milieu neutre et leur solubilité en milieu acide. L'action de la soude sur ces corps est double : elle coupe la molécule au niveau de la liaison amide et elle réduit le tétrazolium en formazane. La seconde moitié de la molécule serait alors l'acide méthylaminobenzène *o*-sulfonique. Sa grande solubilité dans l'eau ne nous a pas permis jusqu'ici de l'isoler mais sa présence a été contrôlée par la formation d'un produit de copulation avec un sel de diazonium.

D'autre part, si on réduit les produits incolores B, en milieu neutre, on obtient des composés colorés en brun-rouge, solubles dans l'eau et possédant le caractère de colorants acides. Il s'agit de composés du type C dont l'étude est encore en cours.

Ces produits ne sont pas scindés par la soude alcoolique comme le sont rapidement les composés tétrazoliques correspondants.

L'ouverture facile du cycle benzothiazolique n'est pas sans exemple. Brooker a montré que les sels de méthyl benzothiazolium sont capables de fournir le groupe $CH_3 — C \equiv$ nécessaire à la synthèse d'une triméthinecyanine substituée en méso, sous le simple effet d'une ébullition dans l'alcool, en présence de pipéridine ou de triéthanolamine. D'autre

(66) Wahl et Le Bris, *C. R.*, 1955, **241**, 1143.

part, très récemment, Mentzer ([67]) a montré que les N-alcoyl indoles donnent facilement, par oxydation en milieu acide, des acides anthraniliques substitués.

Quant à l'oxydation du thiophénol en acide sulfonique, sous l'action de l'acide nitrique, elle est tout à fait classique et est utilisée, par exemple, pour préparer l'acide *o*-nitrobenzène sulfonique à partir de l'*o*-nitrothiophénol, l'acide benzothiazole-2 sulfonique à partir du mercaptobenzothiazole.

Si on effectue l'oxydation à température ordinaire avec le nitrite d'isoamyle, on observe aussi très facilement une ouverture du cycle, mais, jusqu'ici, il n'a pas été possible d'isoler des composés à l'état cristallisé ; on peut penser qu'il s'agit de disulfures qui donnent, avec la soude alcoolique à froid, la coloration rouge groseille caractéristique des composés « ouverts ».

Ayant ainsi élucidé les grandes lignes de la réaction complexe de l'acide nitrique, nous avons cherché à nouveau à isoler les premiers termes de l'oxydation, à savoir les sels de tétrazolium eux-mêmes, dont nous supposions la formation. Nous avons été assez heureux pour arriver à ce résultat, par action du nitrite d'isoamyle en solution acétique, en observant un certain nombre de précautions ; nous avons pu isoler alors des diperchlorates de benzothiazolium tétrazolium remarquablement cristallisés ([68]).

La structure de ces produits est démontrée par leur réduction quantitative, à température ordinaire, sous l'action de l'acide ascorbique, en colorants disazoïques initiaux. La même réaction de réduction a lieu sous l'action de la soude alcoolique ; par conséquent, lorsque le cycle thiazolique est intact, la soude alcoolique agit uniquement en réduisant la partie tétrazolique. Si le cycle est ouvert il y a, à la fois, scission de la liaison amide et réduction du tétrazolium en formazane comme on l'a montré plus haut.

Partie expérimentale.

Oxydation par l'acide nitrique.

Préparation des anhydrides internes : formule générale B, p. 365.

Préparation du méthyl (diphényl-2,3 carbonyl-5 tétrazolium) amino-2′ benzène sulfonate interne (XX) (R = C_6H_5) : $C_{21}H_{17}O_4N_5S$ (P. M. 435).

A une pâte préparée en mélangeant 3,7 g (1/100 de molécule) du colorant et 8 cm³ d'eau, on ajoute lentement 8 cm³ d'acide nitrique à

([67]) Mentzer, Clerc-Bory et Pacheco, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 1229.
([68]) Wahl et Le Bris, *C. R.*, 1955, **241**, 1585.

48° Bé. La réaction est immédiate et il se produit un abondant dégagement de vapeurs nitreuses. On amène à l'ébullition jusqu'à décoloration à peu près totale.

Le produit de la réaction étant très soluble en milieu acide, on le fait précipiter en versant la solution nitrique dans une solution saturée de phosphate disodique, de telle sorte que le *p*H reste voisin de la neutralité. Le sulfonate interne se sépare ainsi, avec un rendement de 76 p. 100, sous forme d'une poudre jaune ocre, très soluble dans l'alcool et le chloroforme, et présentant une fluorescence jaune verdâtre.

Il cristallise en très belles plaquettes blanches dans 5 parties d'alcool et 5 d'éther, en présence de quelques gouttes d'acide nitrique dilué. F : 230°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 16,03; S, 7,13; C, 57,57; H, 4,45; O, 13,72. — Calc. : N, 16,10; S, 7,35; C, 57,95; H, 3,90; O, 14,71.

Les dosages d'oxygène, dans cette série, ont été effectués au laboratoire de Microanalyse de la Compagnie française des Matières colorantes.

Préparation du méthyl [di (*p*-chlorophényl)-2,3 carbonyl-5 tétrazolium] amino-2′ benzène sulfonate interne (XXI) (R = C_6H_4Cl) : $C_{21}H_{15}O_4N_5SCl_2$ (P. M. 504).

Une solution de 5 g (1/100 de molécule) du chlorhydrate du colorant dans 20 cm³ d'acide nitrique à 36° Bé est portée au bain-marie pendant 15 minutes.

La solution brun clair obtenue est refroidie et versée dans environ 250 cm³ d'eau. Le produit se sépare d'abord sous forme d'une masse gommeuse qui se solidifie lorsqu'on la triture avec beaucoup d'eau.

On obtient finalement, avec un rendement de 60 p. 100, une poudre presque incolore, très soluble dans l'alcool, le nitro-méthane et le chloroforme.

Elle cristallise dans 5 parties d'alcool et 10 parties d'éther en milieu légèrement nitrique, sous forme de beaux cristaux incolores octaédriques qui se décomposent à 245°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 13,40; S, 6,40; C, 48,91; H, 3,20; O, 12,33; Cl, 13,00. — Calc : N, 13,90; S, 6,34; C, 50,00; H, 2,97; O, 12,71; Cl, 14,10.

Préparation du méthyl [di (*p*-nitrophényl)-2,3 carbonyl-5 tétrazolium] amino-2′ benzène sulfonate interne (XXII) (R = $C_6H_4NO_2$) : $C_{21}H_{15}O_8N_7S$ (P. M. 525).

On chauffe pendant une demi-heure au bain-marie, une solution contenant 4,6 g (1/100 de molécule) du colorant cristallisé, dans 15 cm³ d'acide nitrique à 36° Bé. La solution se décolore presque complètement; on la laisse refroidir lentement avant de la verser dans 500 cm³ d'eau. Le produit d'oxydation se prend d'abord en une masse résineuse,

qui se solidifie peu à peu. Il est jaune clair et devient orangé sous l'action de la lumière. Le rendement est quantitatif.

Ce composé est très soluble à chaud dans l'acide acétique, les alcools, l'acétone et le dioxanne en milieu légèrement nitrique, et précipite par refroidissement, sous forme amorphe. Il est très soluble à froid dans le nitro-méthane.

On le fait cristalliser en le dissolvant dans 4 parties de nitro-méthane et 3 parties d'acide nitrique, à chaud, et en ajoutant, après refroidissement, 12 parties d'éther. Au bout d'une quinzaine d'heures, on obtient avec un rendement de 80 p. 100 de très beaux cristaux blanc jaunâtre se décomposant à 255°. On arrive au même produit après une cristallisation dans des mélanges alcool-éther ou nitro-méthane-chloroforme ou par extraction par l'alcool au kuma-gawa.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 18,49 ; S, 6,05 ; C, 45,09 ; H, 4,00 ; O, 24,78. — Calc. : N, 18,68 ; S, 6,09 ; C, 48,00 ; H, 2,86 ; O, 24,40.

Ce composé se décompose très brutalement à la chaleur, ce qui rend délicat le dosage de carbone et explique sans doute le déficit observé dans ce dosage.

Oxydation de l'acide *bis* (phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline- disulfonique-4'' (XXIII) (R = $C_6H_4SO_3H$). — Le colorant est ajouté par petites fractions à 20 cm³ d'acide nitrique à 36° Bé ; la solution rouge vif est chauffée durant 15 minutes au bain-marie, puis 5 minutes à l'ébullition.

Le produit de la réaction doit contenir trois groupes SO_3H et, par conséquent, être très soluble en milieu acide ; il ne nous a pas été possible de l'isoler ni à l'état d'acide libre, ni à l'état de sel, mais sa réaction en présence de soude indique qu'on a bien obtenu le composé trisulfoné attendu.

Oxydation de la *bis* (méthyl-4' phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline (R = $C_6H_4CH_3$). — 1/10 de molécule de la base du disazoïque, dissoute dans 30 cm³ d'acide nitrique à 36° Bé, est chauffé pendant 1 heure au bain-marie, puis pendant 10 minutes à l'ébullition.

Dans la solution brun clair obtenue l'addition d'eau fait précipiter l'anhydride interne, blanc jaunâtre, avec un rendement de 50 p. 100.

Dans les mêmes conditions la *bis* (méthoxy-4' phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline. (R = $C_6H_4OCH_3$), conduit à un produit ocre.

Ces deux corps sont très solubles dans l'alcool, le chloroforme, le nitro-méthane et les acides concentrés. Il n'a pas été possible de les obtenir sous une forme cristalline.

Etude de l'action de la soude sur les produits d'oxydation nitrique des disazoïques. — Cette réaction, effectuée sur les suspensions aqueuses

des composés incolores, est très lente, mais elle est considérablement accélérée si on opère en milieu hydroalcoolique.

Les acides formazanecarboxyliques, termes de la réaction, ont été isolés, soit sous la forme d'un sel de sodium, si celui-ci est peu soluble, soit sous forme acide, après acidification de la solution alcaline. Ils n'ont été obtenus à l'état pur que dans le cas des dérivés de l'aniline et de la *p*-chloraniline.

Le procédé de synthèse directe de ces acides, mis au point par Bamberger et Wheelwright ([69]), nous a permis d'en préparer une certaine quantité et de les identifier avec les produits de dégradation de nos composés tétrazolium.

Nous avons réuni dans le tableau de la page 371 les constantes physiques et les données analytiques qui ont fourni les preuves de cette identité.

Le mode opératoire, tel que nous le décrivons ci-dessous pour la préparation des acides formazanecarboxyliques par dégradation des composés incolores a été mis au point après la détermination de leur structure, et après l'étude des propriétés des acides préparés par synthèse directe.

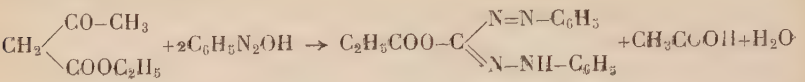
Action de la soude sur le produit XX ($R = C_6H_5$). — En ajoutant, à une solution de 15 g de XX dans 10 parties d'alcool, 10 cm³ de soude à 35 p. 100, on observe immédiatement l'apparition d'une coloration rouge ; après un chauffage de 5 minutes au bain-marie, on aboutit à une solution limpide, rouge groseille, que l'on dilue de son volume d'eau et verse, après filtration, dans l'acide chlorhydrique à 5 p. 100. L'acide rouge vif, qui a précipité, est filtré et dissous dans une solution de carbonate de potassium à 10 p. 100. On élimine ainsi une certaine quantité de résines, et, par acidification du filtrat, sépare l'acide diphénylformazane carboxylique avec un rendement de 20 p. 100. Cet acide est soluble en bleu violacé dans les acides concentrés, alors que, dans les mêmes conditions, le disazoïque initial donne un bleu pur. Il est très soluble à chaud dans les alcools, le dioxanne et l'acide acétique et, par refroidissement, cristallise dans ces solvants en belles aiguilles rouge cerise.

La solution alcoolique, rouge orangé, vire au rouge groseille sous l'action des alcalis ; ces solutions font preuve d'une grande instabilité, et sont décolorées en 24 heures à la lumière et en 48 heures à l'obscurité.

Préparation de l'acide diphénylformazane carboxylique, d'après Bamberger et Wheelwright. — Ces auteurs, mettant à profit la réactivité des composés méthyléniques, effectuent une réaction de double copulation sur l'acétylacétate d'éthyle, conduisant à l'ester éthy-

([69]) Bamberger et Wheelwright, *J. für prakt. Chem.*, 1902, **65**, 127.

lique de l'acide diphénylformazane carboxylique, suivant le schéma :



Ses propriétés sont les mêmes que celles du produit de dégradation (v. tableau, p. 371).

La première partie de la molécule de l'anhydride interne, c'est-à-dire l'acide *o*-méthylamino sulfonique, n'a pu être identifiée de façon certaine ; toutefois, nous avons remarqué, en effectuant la réaction de dégradation par la soude, qu'il se dépose, au fur et à mesure que la solution alcoolique se colore plus intensément, de petits cristaux incolores, qui n'ont aucune des propriétés du produit XX. Ils sont à peu près insolubles dans l'alcool, mais très solubles dans l'eau pure, et doivent correspondre au sel de sodium de l'acide *o*-méthylamino sulfonique. Bien que nous n'ayons pu le préparer à l'état cristallisé, nous avons pu le caractériser par le fait qu'il copule avec le chlorure de *p*-nitrophényldiazonium en donnant un colorant rouge.

Action de la soude sur le produit XXI ($R = C_6H_4Cl$). — Le composé incolore, dissous dans 4 parties d'alcool, est additionné d'une partie de soude à 10 p. 100 et abandonné pendant 15 heures à la température ambiante. On ajoute encore 3 parties de soude et porte au bain-marie pendant 20 minutes.

Dans la solution rouge violacé, commencent aussitôt à se déposer des aiguilles rouges de sel de sodium, que l'on filtre après complet refroidissement. Le sel restant en solution est récupéré par relargage avec du chlorure de sodium. Le rendement final est de 90 p. 100.

L'acide libre, obtenu après traitement du sel à l'acide chlorhydrique, est soluble en bleu intense dans l'acide sulfurique, et cristallise avec un rendement de 20 p. 100 dans 30parties d'acide acétique.

La solution alcoolique rouge foncé passe au rouge violacé en présence d'une base forte, et est décolorée en 4 jours par la lumière.

Synthèse directe de l'acide di (chloro-4' phényl) formazane carboxylique. — Nous n'avons relevé, dans la littérature, aucune mention de ce produit qui peut donc être considéré comme un corps nouveau. Nous en avons mis au point une synthèse par adaptation de la méthode utilisée pour le dérivé non chloré.

Une solution de 1/5 de molécule de chlorure de *p*-chlorophényldiazonium, tamponnée à l'acétate de sodium, est versée très lentement — pendant environ 3 heures — sous une agitation très énergique et à basse température, dans une solution de 1/10 de molécule d'acétylacétate d'éthyle dans 350 g de potasse à 10 p. 100. Il se forme un précipité rouge, assez résineux, qui est filtré immédiatement et lavé à l'eau glacée. On sépare de cette façon l'ester éthylique qui est saponifié

par ébullition dans la soude alcoolique. Le sel de sodium cristallise en aiguilles rouges. L'acide libre est obtenu à l'état pur après 2 cristallisations dans l'acide acétique.

Les constantes physiques et données analytiques des acides formazane carboxyliques préparés par dégradation et par synthèse directe, sont réunies dans le tableau suivant et font apparaître l'identité des produits de même composition :

	Acide diarylformazane carboxylique obtenu par		
	dégradation		synthèse
1) — R = C_6H_5.			
Solvant et aspect.	Méthanol, aiguilles rouge cerise.		Méthanol, aiguilles rouge cerise.
P. F.	166°.	Mélange 166°	166° (1).
λ_m (alcool neutre).	430 mμ		430 mμ
$\varepsilon . 10^{-4}$	2,05		2,05
λ_m (alcool + KOH).	512 mμ		512 mμ
$\varepsilon . 10^{-4}$	2,79		2,78
Formule brute. .		$C_{14}H_{12}O_2N_4$	
P. M.		268	
Analyse : trouvé .	N, 20,87		N, 20,82
calculé.		N, 20,90	
2) — R = C_6H_4Cl.			
Solvant et aspect.	Acide acétique, aiguilles rouges.		Acide acétique, aiguilles rouges.
P. F.	204°.	Mélange 204°	204°.
λ_m (alcool neutre).	438 mμ		438 mμ
$\varepsilon . 10^{-4}$	2,02		2,01
λ_m (alcool + KOH).	528 mμ		528 mμ
$\varepsilon . 10^{-4}$	5,01		5,01
Formule brute. .		$C_{14}H_{10}O_2N_4Cl_2$	
P. M.		337	
Analyse : trouvé .	N, 16,78 ; C, 50,00 H, 2,87 ; Cl, 20,6		N, 16,50
calculé.		N, 16,61 ; C, 49,85 H, 2,97 ; Cl, 21,00	

(1) La littérature mentionne 158° à 164° suivant la rapidité du chauffage.

Action de la soude sur le produit XXII (R = $C_6H_3NO_2$). — Les alcalis concentrés, en milieu alcoolique, donnent lieu, en ce qui concerne le dérivé nitré, à une réaction caractéristique, se limitant, contraire-

ment à ce que nous venons d'observer pour d'autres composés, à une simple action réductrice, respectant le squelette de la molécule initiale.

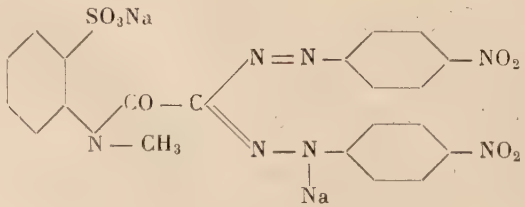
Une addition de soude ou de potasse à une suspension alcoolique de XXII provoque l'apparition instantanée d'une très belle coloration bleue, extrêmement intense et stable. Dans les mêmes conditions, la pyridine et l'ammoniaque conduisent à des solutions d'un bleu plus ou moins verdâtre. Cette réaction est d'une grande sensibilité.

Nous avons d'abord pensé avoir affaire à une réaction du même type que précédemment, c'est-à-dire supposé que la solution bleue était celle du sel de sodium de l'acide di (nitro-4′ phényl) formazane carboxylique.

Mais, en essayant d'isoler l'acide libre, suivant la technique mise au point pour les composés précédents, par acidification de la solution alcaline, nous avons observé la formation d'un précipité marron clair, gélatineux, à peu près impossible à filtrer et qui a été séparé par centrifugation. Il donne, dans l'acide sulfurique, une coloration d'un bleu légèrement violacé, semblable à celle du disazoïque initial.

Soluble en bleu verdâtre dans les solutions de carbonates alcalins, il précipite, par acidification, sous forme d'un gel qui se dissout à chaud et floculе si on ajoute, dans la solution bouillante, un peu d'acide acétique et d'acide chlorhydrique. On obtient ainsi une substance marron, amorphe, qui a tendance à donner des gels dans tous les solvants hydrophiles. Elle est soluble dans l'eau où une addition de chlorure de potassium fait précipiter un sel à 4,05 p. 100 de potassium, alors que le sulfonate doit contenir 6,9 p. 100 de potassium. Le caractère impur du produit, dû aux difficultés de cristallisation, explique facilement la différence entre le taux de potassium trouvé et le taux calculé.

Nous avons, de plus, remarqué que la solution alcoolique initiale, bleue, laisse déposer, si on l'abandonne pendant plusieurs heures à la température ordinaire, de beaux cristaux verts à reflets mordorés. Ces cristaux se décomposent vers 190°, sont solubles en vert dans l'eau, et donnent également des gels en milieu acide. A partir de 3 g du produit incolore, on recueille 1,7 g de ces cristaux, sur lesquels tous les essais de recristallisation ont été vains, et dont le taux de sodium est de 9,17 p. 100. Ce pourcentage de sodium et le caractère instable de ce sel montrent qu'on a apparemment affaire à un sel disodique (Na : 8,05 p. 100), stable seulement en présence de soude, et qui peut être représenté par la formule :



Dans les trois produits isolés (acide libre, sels de sodium et de potassium) l'analyse qualitative a permis de déceler la présence de soufre, il semble donc bien qu'il ne se soit pas produit de scission de la molécule initiale.

Ces observations nous ont conduits à supposer que l'action de la soude alcoolique, dans le cas du dérivé nitré, se traduit seulement par la réduction du cycle tétrazolique en formazane, conduisant à l'acide sulfonique correspondant à l'anhydride interne, c'est-à-dire à l'acide méthyl (*p*-nitrophénylazo-*p*-nitrophénylhydrazono acétyl) amino benzène sulfonique.

Action de la soude sur le produit XXIII ($R = C_6H_4SO_3H$). — L'addition de soude alcoolique à la solution nitrique incolore fait apparaître une coloration d'un rouge violacé intense ; une goutte de la solution alcaline, mélangée à de l'acide sulfurique concentré, donne un bleu légèrement violacé, alors que le disazoïque initial conduit à un violet franc.

Dans la solution colorée, le seul produit que nous soyons arrivés à isoler est un sel de baryum rouge brique d'une insolubilité totale dans tous les solvants courants, et qui est apparemment le sel de baryum de l'acide diphénylformazane disulfonique carboxylique.

Essais de réduction effectués sur les produits d'oxydation nitrique des disazoïques. — Aucun des essais de réduction effectués en milieu neutre ne nous a permis de caractériser de façon certaine les colorants formazyliques sulfonés attendus. Etant donné la fragilité de la molécule, il semble en effet difficile de limiter la réaction à ce stade, bien que l'obtention de différents composés colorés soit une preuve de l'effective réduction du cycle tétrazolique en formazane.

Réduction du produit XXI (dérivé de la *p*-chloraniline). — L'acide ascorbique, en milieu hydroalcoolique, le réduit presque instantanément, en conduisant à une solution rouge, qui abandonne, après évaporation à sec, sous vide, une substance rouge vif, légèrement soluble en rouge-orangé dans l'eau, et en bleu dans les acides minéraux concentrés.

En traitant la solution aqueuse de cette substance par le carbonate de potassium, on arrive à isoler un sel de potassium rouge orangé.

D'autre part, le produit de réduction, traité par la soude alcoolique à 10 p. 100, pendant 2 heures au bain-marie bouillant, nous a conduits à l'acide di (chloro-4′ phényl) formazane carboxylique, qui a été identifié avec le produit de synthèse.

L'hydrogène sulfuré, l'anhydride sulfureux et le chlorure stanneux en milieu hydroalcoolique, ne témoignent d'aucune action réductrice apparente.

Le dithionite de sodium, dans les mêmes conditions, conduit à un composé peu intensément coloré, qui est recueilli après évaporation à sec ; il semble que, dans ce cas, la réduction soit allée au delà du stade formazane.

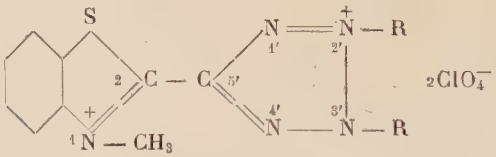
L'hydrogénation catalytique, en milieu hydroalcoolique avec le nickel de Raney, conduit à un formazane, colorant la solution en rouge, du moins comme premier terme de la réaction ; elle se poursuit par une dégradation de la molécule, se traduisant par la décoloration de la solution.

Réduction du produit XXII (dérivé de la *p*-nitraniline). — Sous l'action de l'acide ascorbique en milieu neutre, ce produit donne une solution d'un rouge très foncé, qui, par acidification, conduit à des gels, solubles en bleu dans les alcalis. La réduction a, dans ces conditions, le même effet que celle observée sous l'action de la soude alcoolique.

Oxydation par le nitrite d'isoamyle.

Préparation des diperchlorates de tétrazolium.

Formule générale :



Les conditions de préparation des quatre sels décrits ci-après sont très voisines ; seules les variations de solubilité des disazoïques dans l'acide acétique apportent des modifications dans les proportions des réactifs. Il est en effet nécessaire, pour la bonne marche de la réaction, qu'elle ait lieu en milieu homogène, c'est ainsi que le disazoïque dérivé de la *p*-nitraniline, peu soluble, ne peut être traité suivant cette méthode.

Le nitrite d'isoamyle est utilisé sous forme d'une solution acétique 5 M.

Toutes les proportions indiquées s'entendent pour 1/50 de molécule de disazoïque ; comme les proportions optima sont de 2 molécules d'oxydant pour une de colorant, la quantité correspondante de la solution de nitrite sera de 8 cm³, soit 1/25 de molécule.

Dans cette réaction, le colorant réagissant sous sa forme formazylique, il convient, si on part de bases, de se placer en milieu acide fort, par addition de quelques centimètres cubes d'acide chlorhydrique. Nous

avons constaté, d'autre part, que la présence d'eau accélère la vitesse de réaction.

Dans ces conditions la solution se décolore lentement sans élévation de température. Il ne faut, en aucun cas, lui faire subir un chauffage quelconque ; la cyclisation en composé tétrazolique diminuant la stabilité du cycle thiazolique il peut se former des produits d'ouverture, qui, souillant le sel de tétrazolium, même en très faible quantité, rendent impossible toute cristallisation ultérieure.

Nous ne sommes pas parvenus à faire précipiter d'autres sels que les perchlorates, les halogénures paraissant très solubles en milieu acétique. Les diperchlorates, par contre, se séparent facilement de la solution, par addition d'acide perchlorique dilué, en quantité telle que le filtrat ne se trouble plus si on le dilue.

Oxydation de la *bis* (phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline. — Diperchlorate de méthyl-1 benzothiazolium-2,5' diphényl-2',3' tétrazolium (R = C_6H_5) : $C_{21}H_{17}O_8N_5SCl_2$ (P. M. 570).

A la solution rouge-orangé foncé du disazoïque dans 105 cm³ d'acide acétique à 67 p. 100 et 8 cm³ d'acide chlorhydrique, on ajoute, toutes les 30 minutes, par fractions de 2 cm³, la solution de nitrite. Au bout de 2 heures la décoloration est à peu près totale, et, dans la solution brun clair, le diperchlorate précipite avec un rendement de 80 p. 100.

Il est très soluble dans l'eau, l'acide acétique et le nitro-méthane, et cristallise dans trois parties d'acide acétique et une d'eau, en belles plaquettes blanc jaunâtre, avec un rendement de 60 p. 100. F : 265°-270°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 12,31 ; Cl, 12,51. — Calc. : N, 12,28 ; Cl, 12,44.

Oxydation de la *bis* (méthyl-4' phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline (R = $C_6H_4CH_3$). — Diperchlorate de méthyl-1 benzothiazolium-2,5' di (*p*-méthylphényl)-2',3' tétrazolium : $C_{23}H_{21}O_8N_5SCl_2$ (P. M. 598).

On mélange la solution d'oxydant à celle, rouge-orangé, du colorant dans 170 cm³ d'acide acétique à 60 p. 100 et 8 cm³ d'acide chlorhydrique, et agite le tout, pendant 8 heures à température ordinaire. La réaction est très lente et il est possible qu'elle ne soit pas complète. Néanmoins, l'expérience ayant montré que la prolongation du temps de réaction provoque l'ouverture du cycle thiazolique, il est préférable d'achever la décoloration, soit par filtration sur noir animal, soit par précipitation du chlorhydrate du colorant par dilution de la solution.

On arrive, de cette façon, à une solution marron clair dans laquelle on recueille le diperchlorate, avec un rendement de 65 p. 100, sous forme d'aiguilles incolores.

Après cristallisation dans 10 parties d'acide acétique et 5 d'eau on obtient des bâtonnets incolores. F : 254°-256°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 11,72 ; Cl, 11,17. — Calc. : N, 11,71 ; Cl, 11,87.

Oxydation de la *bis* (méthoxy-4′ phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline (R = $C_6H_4OCH_3$). — Diperchlorate de méthyl-1 benzothiazolium-2,5′di(*p*-méthoxy-phényl)-2′,3′ tétrazolium : $C_{23}H_{21}O_{10}N_5SCl_2$ (P. M. 630).

Le colorant, dissous dans 120 cm³ d'acide acétique à 65 p. 100 et 10 cm³ d'acide chlorhydrique, donne une solution qui, traitée par le nitrite, vire, en 1,30 h, du rouge noir au jaune brun. Le diperchlorate, jaune vif, précipite quantitativement.

Cristallisé dans 4 parties d'acide acétique, il se présente sous forme d'aiguilles jaune vif, qui se déposent avec un rendement de 65 p. 100. F : 246°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 11,13 ; Cl, 11,56. — Calc. : N, 11,12 ; Cl, 11,27.

Oxydation de la *bis* (chloro-4′ phénylazo) méthylène-2 méthyl-1 benzothiazoline (R = C_6H_4Cl). — Diperchlorate de méthyl-1 benzothiazolium-2,5′ di (*p*-chloro-phényl)-2′,3′ tétrazolium : $C_{21}H_{15}O_8N_5SCl_4$ (P. M. 639).

Le nitrite est ajouté par petites fractions pendant 2 heures, à la solution du disazoïque dans 145 cm³ d'acide acétique à 80 p. 100 et 8 cm³ d'acide chlorhydrique. La coloration initiale, rouge-orangé, fait place à une teinte brun clair. Le diperchlorate jaune pâle précipite avec un rendement de 65 p. 100.

Après une cristallisation dans 13 parties d'acide acétique et 7 d'eau, on recueille, avec un rendement de 65 p. 100, des plaquettes presque incolores, présentant une fluorescence jaune verdâtre. F : 270°-272°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 10,89 ; Cl, 21,69. — Calc. : N, 10,96 ; Cl, 22,23.

Etude de la réduction des sels de tétrazolium.

Par l'acide ascorbique en milieu neutre. — L'acide ascorbique constitue un agent de choix pour l'hydrogénation rapide et sélective des sels de tétrazolium.

Cette réaction ne présente aucune difficulté dans le cas des composés décrits ci-dessus ; à froid, en milieu hydro-alcoolique, elle conduit quantitativement aux perchlorates des disazoïques initiaux.

Le mode opératoire qui est le même dans tous les cas est le suivant :

1 g de diperchlorate de tétrazolium est mis en suspension dans 30 cm³ d'alcool ; on ajoute, en une seule fois, 0,5 g d'acide ascorbique, un peu de bicarbonate de sodium destiné à maintenir la neutralité du milieu, et quelques centimètres cubes d'eau. Après quelques minutes le disazoïque commence à précipiter abondamment. On laisse la réaction se poursuivre 3 à 4 heures et filtre les perchlorates des colorants, qui se

présentent tous sous forme cristallisée, ils sont transformés en bases par traitement à la soude ou à l'ammoniaque.

Le dérivé de l'acide sulfanilique a été précipité par addition d'acide chlorhydrique et cristallisé dans l'eau acidulée ; il se présente en aiguilles très stables a la chaleur donnant, comme le produit de départ, une solution sulfurique violette.

Les autres colorants régénérés par réduction ont été identifiés, par leurs points de fusion, avec les produits initiaux. Le tableau ci-dessous résume les critères d'identité.

Par la soude alcoolique. — La soude alcoolique n'a pas d'autre action, dans le cas les sels de tétrazolium, que celle qui se traduit par

Tableau des constantes des disazoïques régénérés par réduction des sels de tétrazolium

Disazoïque dérivé de	Colorant initial	Colorant obtenu par réduction du sel de tétrazolium	
		par ac. ascorbique	par la soude
Aniline :			
Solvant et aspect . . .		Alcool éthylique, aiguilles rouge-orangé.	
P. F	186°-187°	184°-186°	189° 190°
P. F. du mélange . . .		184° 185°	188°-189°
p.chloraniline :			
Solvant et aspect . . .		Pyridine-eau, aiguilles rouges.	
P. F.	256°-257°	257°	257°
P. F. du mélange . . .		256° 257°	257°
p.toluidine :			
Solvant et aspect . . .		Nitro méthane, aiguilles rouges.	
P. F.	244°-245°	244.5°	244°
P. F. du mélange . . .		244°-245°	244°-245°
p.anisidine :			
Solvant et aspect . . .		Pyridine-eau, aiguilles rouge foncé.	
P. F.	207,5°	207.5°	207°
P. F. du mélange . . .		207.5°	207°

l'hydrogénation du cycle tétrazolique, en régénérant le colorant de départ.

La réaction est instantanée et aboutit directement à la formation des bases des disazoïques, qui sont séparées par dilution. Quelles que soient

les proportions de réactifs utilisées, on n'observe jamais aucune trace de formation d'acide formazane carboxylique.

Le tableau de la page 377 résume les preuves de leur identité avec les produits de départ.

Etude de l'oxydation nitrique des diperchlorates de tétrazolium. — Les sels dérivés de l'aniline et de la *p*-chloraniline ont été traités pendant plusieurs heures au bain-marie, puis à l'ébullition, par de l'acide nitrique à 36° Bé.

Dans les solutions obtenues précipitent par dilution des substances incolores, très solubles dans les acides, ne contenant plus d'anion perchlorique, et présentant, sous l'action de la soude, la réaction colorée caractéristique de la formation des acides formazane carboxyliques ; tous ces caractères indiquent qu'on se trouve en présence d'anhydrides internes.

Il est assez difficile de préparer ces corps à l'état pur par cette méthode, et leur cristallisation est délicate. Le dérivé de la *p*-chloraniline, obtenu avec un rendement de 70 p. 100, cristallise dans le mélange alcool-acide nitrique-éther en donnant des cristaux fondant à 242°-245°, alors que le produit d'oxydation nitrique directe fond à 245° et le mélange à 242°-244°.

CONCLUSIONS

Dans ce travail, nous avons décrit une série de colorants monoazoïques dérivés, d'une part, des sels de diméthyl-1-2 benzothiazolium, et, d'autre part, des *o*-aminophénols, de l'acide anthranilique et de l'acide *o*-sulfanilique.

Un réglage convenable du *p*H permet d'effectuer une seconde copulation conduisant à des disazoïques symétriques. Des produits dissymétriques ont pu être obtenus en faisant réagir, sur les monoazoïques précédents, les diazoïques dérivés, soit des amines mentionnées ci-dessus, soit de la *p*-chloraniline, de la *p*-nitraniline ou de l'acide *p*-sulfanilique.

Nous avons ensuite étudié l'action de divers agents oxydants sur les colorants disazoïques symétriques. Les termes de la réaction d'oxydation sont des composés tétrazolium incolores. Suivant l'oxydant utilisé, nous avons isolé et décrit 2 types de produits :

1) Des anhydrides internes, obtenus par oxydation nitrique à chaud ; ils résultent à la fois de la cyclisation de la partie disazoïque et de l'ouverture, par hydrolyse, du cycle thiazolique, suivie de l'oxydation du groupe mercaptan formé en anion SO_3^-. Cette réaction fait apparaître la grande fragilité de la liaison S — C du cycle thiazolique, lorsqu'elle n'est plus stabilisée par résonance.

Ces anhydrides internes subissent, sous l'action de la soude alcoolique, une réaction tout à fait originale, se traduisant à la fois par un effet de dégradation et de réduction sur la molécule initiale, qui est scindée en 2 parties, dont l'une est un acide formazane carboxylique.

2) Des sels de tétrazolium normaux, isolés sous forme de diperchlorates, résultant d'une oxydation à froid par le nitrite d'isoamyle. La preuve de leur structure a été fournie par le fait que leur réduction, en milieu neutre ou alcalin, régénère intégralement les colorants disazoïques initiaux. Ces sels, traités par l'acide nitrique, conduisent aux anhydrides internes, témoignant ainsi que le premier terme de l'oxydation nitrique doit être un sel de tétrazolium véritable.

Des recherches en cours, dont les premiers résultats sont encourageants, permettront de déterminer la valeur de ces sels comme indicateurs d'oxydo-réduction dans les phénomènes biologiques, et en particulier dans le test de la germination des graines.

Université de Nancy.
Faculté des Sciences et Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques, 1, rue Grandville.

LIVRES NOUVEAUX

Mises au point de Chimie Analytique (pure et appliquée) et d'Analyse Bromatologique, publiées sous la direction de J.-A. Gautier (2e série), 108 p. avec fig., 3 pl. dont 1 en coul. et tableaux. Masson et Cie, éditeur, Paris, 1954. Prix : 900 fr.

M. le Professeur J.-A. Gautier poursuit, dans ce deuxième ouvrage son étude des faits nouveaux intéressant la chimie analytique, et plus spécialement l'analyse biologique et alimentaire.

Il présente :

1° Un court exposé de M. le Professeur M. Guillot de la Faculté de Pharmacie, sur l'emploi des méthodes colorimétriques et absorptiométriques et la description des dispositifs utilisés.

2° Un aperçu des difficultés s'opposant à l'estimation rigoureuse d'une teneur en vitamines et même d'une activité vitaminique dans diverses substances alimentaires. Le chapitre est traité par M. le Professeur Y. Raoul de la Faculté de Pharmacie.

3° Par M. F. Perret, Chef du Laboratoire de Chimie Analytique de la Marine, une étude du contrôle des conserves alimentaires. Sont mentionnées les réglementations des fabrications de laits, viandes, poissons, légumes, fruits conservés.

4° De M. J. Renault, un chapitre sur l'utilisation des Ammoniums quaternaires comme antiseptiques. Les méthodes de détection et de dosage des Ammoniums à longue chaîne dans les aliments et les conservateurs proprement dits sont ensuite étudiés.

5° De M. Maurice Guigoz, une conférence sur la fabrication des laits conservés et sur les méthodes permettant de comparer entre eux différents laits séchés ou concentrés.

6° Un important chapitre de Mme S. Stoll, avec planches en couleurs, sur les méthodes chromatographiques et leur application en Bromatologie.

Comme la première, cette 2e série de publications ouvre la voie aux techniques modernes. Tous les laboratoires de Chimie Analytique s'y référeront avec profit.

Odette Grosdenis.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1956, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 2365, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3365. — 6-1956.

SUR LA PRÉPARATION ET LES PROPRIÉTÉS DE L'ACIDE MELLIQUE

Par M. CHAIGNEAU
(Paris).

Au cours d'études concernant l'oxydation directe du carbone par des oxydants tels que le mélange d'acide nitrique et de chlorate de potassium, on a mis très souvent en évidence la formation d'oxyde graphitique, et aussi, dans les produits solubles, de substances acides, en particulier l'acide mellique. Ce dernier a été caractérisé par divers auteurs, mais nous avons jugé utile de reprendre cette question en la complétant par l'étude de la préparation et des propriétés de l'acide mellique.

État naturel. — L'acide mellique est l'hexacide juxtanucléaire qui se rencontre dans la nature sous forme de mellite ou pierre de miel (en all. : Honigstein ; en angl. : Honey-stone), découverte par Werner (1) en 1790.

Cette espèce minéralogique rare n'a été identifiée, jusqu'à présent, que dans des lignites à Artern et Langenbogen (Thuringe), à Luschitz et Bilin (Bohême), à Walchov (Moravie), à Toula et Nerchinsk (Russie), près de Judith River (Montana, U. S. A.) (2) et en Suisse. Elle se présente en cristaux octaédriques jaunes ou bruns, plus ou moins transparents, faciles à pulvériser.

Les premiers minéralogistes qui en firent l'analyse, Lampadius (3) et Abich (4), ne furent pas d'accord sur sa composition. Celle-ci ne fut connue qu'à la suite des travaux de Klaproth (5) qui considéra la mellite comme un sel organique d'aluminium répondant à la formule : $C_{12}O_{12}Al_2.18OH_2$ et dont il libéra l'acide correspondant : l'acide mellique. Ces résultats furent, bientôt après, confirmés par Vauquelin (6).

Constitution. — Les premiers essais en vue d'établir la constitution de l'acide mellique sont dus à Wöhler (7), Liebig et Wöhler (8) et Pelouze et Liebig (9). Leurs conclusions font supposer une relation

simple entre l'acide succinique et l'acide mellique car on attribuait alors à ce dernier la formule $C_4H_2O_4$. D'où :

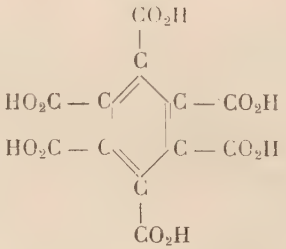
$$C_4H_2O_4 + 2H_2 = C_4H_6O_4.$$

Quelques années plus tard, l'examen des produits volatils résultant de la calcination du mellate de cuivre incita Erdmann (10) (11) à classer l'acide mellique parmi les corps aromatiques. De plus, Gerhardt (12) remarqua, à propos de l'acide pyromellique, que le fait « d'obtenir un acide quadribasique à partir d'un acide dibasique est, jusqu'à présent, sans exemple en chimie organique ».

Malgré ces observations, Kekulé (13) le définit ainsi, en 1866 : « Deux atomes de carbone sont réunis par trois valences, à ceux-ci sont liés deux autres atomes de carbone par une valence, chacun de ces derniers atomes étant porteur d'un atome d'oxygène et d'un hydroxyle », comme le montre le schéma suivant :

C'était maintenir l'acide mellique dans le groupe des aliphatiques et lui donner la formule de l'acide acétylène-dicarboxylique.

Enfin Baeyer (14 à 16), après avoir observé que la décomposition de l'acide mellique par la chaux sodée se fait avec formation de benzène, rapprocha ce résultat de celui que donnent, de façon analogue, l'acide benzoïque et l'acide phtalique. Il attribua alors à l'acide mellique la formule :



Préparation.

1° **A partir de la mellite.** — Klaproth, qui fut le premier à extraire l'acide mellique, opérait ainsi (5). La mellite pulvérisée était traitée à plusieurs reprises par l'eau bouillante et les solutions aqueuses réunies, filtrées et concentrées au bain-marie étaient additionnées d'alcool pour précipiter l'alumine passée en solution. Le filtrat de cette opération

était ensuite évaporé à siccité et l'acide mellique ainsi obtenu était purifié par cristallisations répétées dans l'eau.

Vauquelin (6) attaquait la mellite, à l'ébullition, par le carbonate de potassium en solution aqueuse. Le filtrat, contenant le mellate de potassium, était additionné d'acide nitrique en excès de façon à provoquer la cristallisation de l'acide. Mais on obtient, de la sorte, un acide souvent souillé d'une combinaison de nitrate de potassium et de mellate acide de potassium, ainsi que Wöhler (7) l'avait judicieusement remarqué.

Cet auteur préfère attaquer la mellite finement pulvérisée par une solution bouillante de carbonate d'ammonium jusqu'à ce que la réaction soit franchement acide. Après avoir précipité l'alumine par l'ammoniaque, on filtre et on concentre au bain-marie. On obtient ainsi du mellate d'ammonium. Nous avons suivi cette méthode avec succès à partir de beaux échantillons de matière première. Cependant, dans le cas où la mellite est fortement colorée et impure, il est préférable d'opérer comme Clauss et Pope (17) qui recommandent la digestion dans l'ammoniaque concentrée au bain-marie bouillant pendant 12 heures Le mellate d'ammonium obtenu étant de couleur brune ou noire est chauffé à 120°-125° pendant 6 heures, puis on reprend par l'eau et on sépare par filtration les substances colorées dont la pyrogénation a entraîné l'insolubilité. Le mellate d'ammonium est alors incolore comme dans le cas précédent.

Pour extraire l'acide à partir de ce dernier composé, les auteurs ont choisi la formation d'un mellate insoluble, d'argent ou de plomb. Le sel ainsi préparé est décomposé ultérieurement par l'acide chlorhydrique (7) ou par l'hydrogène sulfuré (18). Selon Erdmann et Marchand (10), le précipité plombique de premier jet contient toujours de l'ammoniac qu'on ne peut éliminer dans la suite des opérations ; il est nécessaire dans ce cas de purifier l'acide obtenu par une nouvelle précipitation à l'état de mellate de plomb.

On peut aussi, grâce au chlorure de calcium en léger excès, le précipiter sous forme de mellate de calcium répondant à la formule : $C_6(CO_2)_6Ca_3,12OH_2$ (19). Ce composé remarquablement insoluble est lavé à l'eau, séché et décomposé par l'acide sulfurique à 5 p. 100 en quantité calculée. La solution filtrée abandonne l'acide pur à l'évaporation. L'insolubilité du mellate de baryum peut être mise à profit en vue de l'extraction.

2° **Par l'oxydation directe de diverses variétés de carbone.** — *a*) En faisant agir l'acide sulfurique sur un charbon de bois, Verneuil (20) a préparé les acides mellique, benzènepentacarboxylique et pyromellique. Nous avons tenté plusieurs fois de reproduire les expériences de ce savant, en suivant scrupuleusement son mode opératoire, à partir de

charbons de pin, de sapin et de noix de coco. Nous n'avons obtenu, ainsi, que des mélanges d'acides benzènepolycarboxyliques ne contenant que des traces d'acide mellique (21). En appliquant cette technique aux lignines de sapin et de hêtre, à la cellulose de coton et à un lignite d'origine inconnue nous avons constaté que le résidu d'acides organiques ne contenait pas d'acide mellique (21).

D'ailleurs, Verneuil (22) affirme dans un second mémoire qu'une autre variété de charbon de bois n'a pas donné de résultat positif. On est donc amené à considérer que la nature de la matière carbonisée joue un rôle prépondérant.

b) D'après Dickson et Easterfield (23) le charbon de bois réagit facilement avec l'acide nitrique fumant en donnant finalement une solution limpide. Celle-ci, par addition d'eau, laisse précipiter une masse noire amorphe alors que l'acide mellique, formé au cours de l'oxydation nitrique reste en solution. La substance noire, solubilisée dans les alcalis, peut être à son tour oxydée par le permanganate de potassium avec formation d'acide oxalique et d'acide mellique. On peut ainsi obtenir 25 p. 100 du poids du charbon mis en œuvre à l'état de mellate d'ammonium. Ces auteurs signalent également que, dans les mêmes conditions, la houille ne donne qu'un très faible rendement. D'autre part, Staudenmaier (24) a remarqué la présence d'acide mellique dans les produits d'oxydation nitrique des acides graphitiques.

Ces expériences ont été reprises par Meyer et Steiner (25) de façon méthodique en utilisant des carbones amorphes et en catalysant l'oxydation par de l'anhydride vanadique. Ils indiquent des rendements très différents, de 0 à 40 p. 100, qui sont en relation avec la nature même de la matière première carbonisée, mais sont indépendants de la pureté de l'échantillon et de son état de division. Il est à remarquer que, parmi les divers charbons de bois, ce sont ceux de conifères qui fournissent les meilleurs résultats.

Philippi et Rie (26) ont, d'autre part, admis qu'on ne peut obtenir de la sorte qu'un mélange d'acide mellique, d'acide benzènepentacarboxylique et d'acide benzènetétracarboxylique-1, 2, 4, 5 et que ces trois constituants sont très difficilement séparables.

Meyer et Raudnitz (27) ont alors précisé les conditions expérimentales en partant du noir carboraffin. Ce qui leur aurait permis d'atteindre des rendements de 32 à 40 p. 100. Dans ce mémoire, les auteurs indiquent une nouvelle façon de purifier l'acide brut en le précipitant à l'état de mellate de cuivre qui est ensuite décomposé par l'hydrogène sulfuré.

Enfin, Brusset et Uny (28) ont mis au point et décrit avec précision l'oxydation du carbone-black par l'acide nitrique fumant. Ce procédé avait déjà fait l'objet de nombreux travaux (29 à 35). Nous avons souvent préparé de l'acide mellique en suivant le mode opératoire de ces

auteurs, ce qui nous a donné un rendement minimum de 15 p. 100 en corps pur, à condition de pratiquer l'oxydation en présence d'anhydride vanadique. Toutefois, elle est de longue durée et la purification du produit est assez laborieuse.

c) L'acide mellique étant considéré comme stable, à chaud, dans l'acide nitrique et dans les solutions de permanganates alcalins, Juettner (36) a utilisé ces deux réactifs pour oxyder plusieurs variétés de carbone choisies parmi les houilles, les anthracites, les cokes et les graphites. Après avoir fait agir l'acide nitrique, une distillation sous pression réduite abandonne un résidu noir qui est soumis à l'action du permanganate de potassium en milieu alcalin. Dans ce cas les rendements sont supérieurs à ceux fournis par les procédés décrits par l'auteur en partant de l'acide nitrique seul, du permanganate de potassium seul ou de l'acide nitrique suivi du permanganate en milieu acide. C'est l'application au carbone-black qui, là encore, a donné les meilleurs rendements (37). Les conclusions de Juettner ont d'ailleurs été confirmées ultérieurement (38 à 41).

d) L'action du chlorate de potassium en présence d'acide nitrique sur les graphites a permis à Brodie (42) de préparer les oxydes graphitiques. En poursuivant cette oxydation énergique jusqu'à ce qu'on obtienne une solution limpide. Hübener (43) et Luzi (44) ont montré que le terme final était représenté par l'acide mellique.

D'autre part, la technique de Brodie a été appliquée par Corriez (45) à divers carbones : charbon de sucre, noir de méthane, noir de naphtalène, noir d'acétylène, peranthracites et anthracites vrais. Et la présence de l'acide mellique dans les résidus d'oxydation a été reconnue dans tous les cas.

e) L'oxydation par le permanganate de potassium, en milieu alcalin, du charbon de bois, du graphite et du carbone obtenu par chauffage au rouge de l'acide tartrique, a été étudiée par Schulze (46). Il a isolé un acide décrit d'abord sous le nom d'acide anthraconique et qu'il a ensuite identifié à l'acide mellique (47), et, en plus, de grandes quantités d'acide oxalique et d'acides non examinés. Ultérieurement, l'action du permanganate de potassium sur le lignite et la houille a été expérimentée par divers auteurs (48) (49) qui estiment que l'on n'obtient ainsi que de l'acide oxalique. Mais leur méthode de séparation de ce dernier acide, par une solution de chlorure de calcium à 10 p. 100 est insuffisante pour permettre cette affirmation car le mellate de calcium peut aussi précipiter dans de telles conditions. L'observation de Schulze reste donc entièrement valable et a, d'ailleurs, été confirmée par Nellesteyn et Steffelaar (50).

f) En faisant agir le chlorate de sodium en solution aqueuse, en présence d'oxyde d'osmium, sur certains carbones, dont le charbon de

sucre, Hofmann et Schumpelt (51) ont montré qu'il se forme de l'acide mellique et une substance noire appelée mellogène. Ce mellogène serait, lui aussi, facilement oxydable en acide mellique.

g) Lorsqu'on ajoute peu à peu, à une solution alcaline et concentrée d'hypochlorites alcalins, des lignites de diverses provenances, de la houille, du charbon de bois ou du noir animal, il se forme principalement de l'acide oxalique et une petite quantité d'acide mellique (52 à 55). Par contre dans ces conditions, le graphite et le diamant demeurent inaltérés.

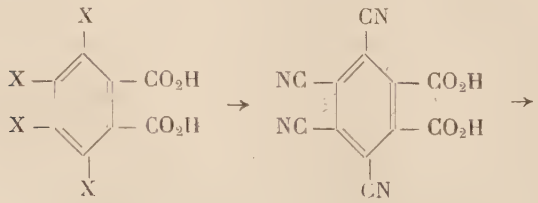
h) En soumettant le bois de hêtre à l'action de l'hypochlorite de calcium en solution aqueuse, il y aurait possibilité, selon Hofmann et Ritter (56), de préparer de l'acide mellique et du mellogène ; toutefois les auteurs ne donnent aucune précision sur les rendements réalisés dans cette réaction.

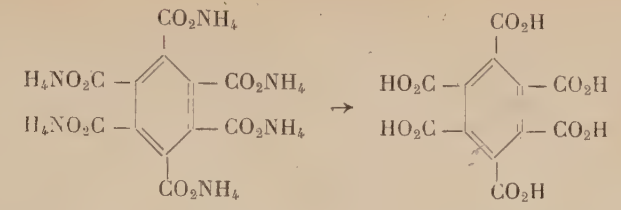
i) L'action de l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse à 33 p. 100, sur le charbon de sucre, à 120°-130°, a permis à Hofmann et Schumpelt (57) de préparer une petite quantité de mellate de sodium mélangé à du carbonate et de l'oxalate de sodium.

3° **A partir des tétrahalogénures de l'acide phtalique.** — La synthèse des acides polycarboxyliques à partir de dérivés halogénés du benzène a été étudiée par Feist (58) en faisant agir sur ces derniers un mélange de cyanure de potassium et de cyanure cuivreux en milieu alcalin. Une hypothèse formulée par Bourgeois (59) et qui avait déjà fait l'objet d'une prise de brevet (60) encouragea Feist à tenter la préparation de l'acide mellique à partir du chlorure de Julin par ce procédé de cyanuration. Devant les résultats négatifs, dus vraisemblablement à la forte liaison des halogènes au noyau dans cet hexachlorobenzène, il a entrepris des essais en partant de l'acide tétrachlorophtalique et a réussi à préparer l'acide mellique avec un rendement de 60 p. 100.

La confirmation de ce résultat a été donnée par Brusset et Uny (28) qui ont étendu l'application du procédé aux acides tétrabromophtalique et tétraiodophtalique avec des rendements voisins de 70 p. 100.

Cette réaction peut être schématisée de la façon suivante :





4° **A partir de l'hexaméthylbenzène.** — Dans leur célèbre mémoire : « Sur une nouvelle méthode générale de synthèse », Friedel et Crafts (61) ont préparé de l'acide mellique par oxydation permanganique aqueuse de l'hexaméthylbenzène. Ils précisent que la quantité d'acide obtenue est presque théorique et que ce composé est pur du premier jet

Nous avons, à deux reprises, reproduit fidèlement l'expérience décrite par ces auteurs mais le rendement en acide n'a été que de l'ordre de 12 p. 100. D'ailleurs, Friedel et Crafts, pour 5 g d'hexaméthylbenzène, n'ont utilisé que 30 g de permanganate de potassium qui pourraient, tout au plus, transformer 30 p. 100 du carbure en acide mellique. D'autre part, la forte concentration de la solution de permanganate ne peut que favoriser la coupure du noyau. Nous avons remarqué, en outre, qu'à la température du laboratoire, la décoloration n'est obtenue qu'après quatre ou cinq mois et à condition d'agiter fréquemment.

Nous avons alors procédé à de nouveaux essais en solutions aqueuses diluées, en utilisant des quantités de permanganate exigées pour l'oxydation théorique des groupements méthyles en six carboxyles, soit :

Hexaméthylbenzène finement pulvérisé. . .	10 g
Permanganate de potassium	117 g
Eau	2 000 g

Ces mélanges ont été chauffés au bain-marie bouillant jusqu'à réduction totale du permanganate, c'est-à-dire pendant 140 heures en moyenne. Là encore, le rendement en acide s'est maintenu aux environs de 10 p. 100 dans les cas les plus favorables.

L'imperfection de la méthode de Friedel et Crafts avait été remarquée, d'autre part, par Wibaut et ses collaborateurs (62). Dans la même publication, ces auteurs préconisent l'oxydation de l'hexaméthylbenzène par l'acide nitrique fumant, en tube scellé à 160° ; ce qui présente l'avantage de donner rapidement de l'acide mellique presque pur et ne contenant aucun sel d'une élimination difficile. Mais il n'est guère possible d'obtenir plus de 1 g d'acide par tube scellé et les risques d'explosions sont toujours à craindre. Cependant, nous avons

pu effectuer huit oxydations avec un rendement compris entre 30 et 33 p. 100, ce qui est en accord avec les résultats publiés.

De plus, nous avons vérifié que l'oxydation de l'hexaméthylbenzène par l'acide nitrique fumant, en tube ouvert, au bain-marie bouillant, ne conduit à l'acide mellique, avec un rendement de 10 p. 100, que si on a soin d'ajouter du pentoxyde de vanadium. En l'absence de ce catalyseur, c'est l'acide tétraméthylphtalique, dont la résistance à l'oxydation nitrique a déjà été signalée par Jacobsen (63), qui prend principalement naissance.

Nous avons trouvé une solution satisfaisante en faisant subir à l'hexaméthylbenzène quelques transformations avant de procéder à l'oxydation. Le carbure est d'abord bromé au maximum en hexabromométhylbenzène, puis, à partir du dérivé hexacétylé correspondant, on obtient l'hexahydroxyméthylbenzène. Ces opérations successives ont été réalisées en nous inspirant des travaux de Backer (64). Les nombreux essais d'oxydation de cet hexalcool ont été ensuite effectués au moyen du permanganate de potassium ou de l'acide nitrique (65).

L'oxydation permanganique a été réalisée sur 16,70 g d'hexalcool finement pulvérisé mis en suspension dans une solution de 78 g de permanganate de potassium dans 3 500 cm^3 d'eau. Ce mélange, qui s'échauffe légèrement, est abandonné 4 jours à la température du laboratoire, puis porté au bain-marie bouillant jusqu'à réduction totale du permanganate. Après filtration, l'oxyde de manganèse est épuisé par l'eau bouillante et on extrait l'acide mellique par la méthode classique à l'acétate de plomb. Plusieurs expériences ont ainsi donné un rendement voisin de 33 p. 100 à partir de l'hexalcool. Cette oxydation permanganique s'avère donc trop violente comme dans le cas où on l'utilise directement sur l'hexaméthylbenzène. Le rendement est encore faible et la séparation ainsi que le lavage des oxydes de manganèse constituent une suite d'opérations fastidieuses.

Nous avons donc employé l'acide nitrique à diverses concentrations et c'est avec le réactif à 28 p. 100 que nous avons eu le meilleur résultat. On opère de la façon suivante. Dans une fiole conique on dilue 7,40 g d'hexalcool dans 75 g d'eau distillée et on ajoute 75 cm^3 d'acide nitrique de densité = 1,33. Ce mélange est porté au bain-marie bouillant. La réaction, qui débute lorsque la température atteint 88°, ne dure que quelques minutes. On obtient ainsi une solution parfaitement limpide qui est soumise à l'évaporation jusqu'à ce qu'il ne se dégage plus d'acide nitrique. Le résidu est alors repris par l'eau distillée en quantité juste suffisante pour obtenir une solution qui est ensuite concentrée dans le vide, d'abord en présence d'acide sulfurique ou d'anhydride sulfurique, puis en présence de chaux sodée pour éliminer les dernières traces d'acide nitrique. L'oxydation de l'hexahydroxyméthylbenzène en acide mellique se fait quantitativement. Si bien qu'à partir du carbure le rendement est de l'ordre de 80 p. 100 de la théorie,

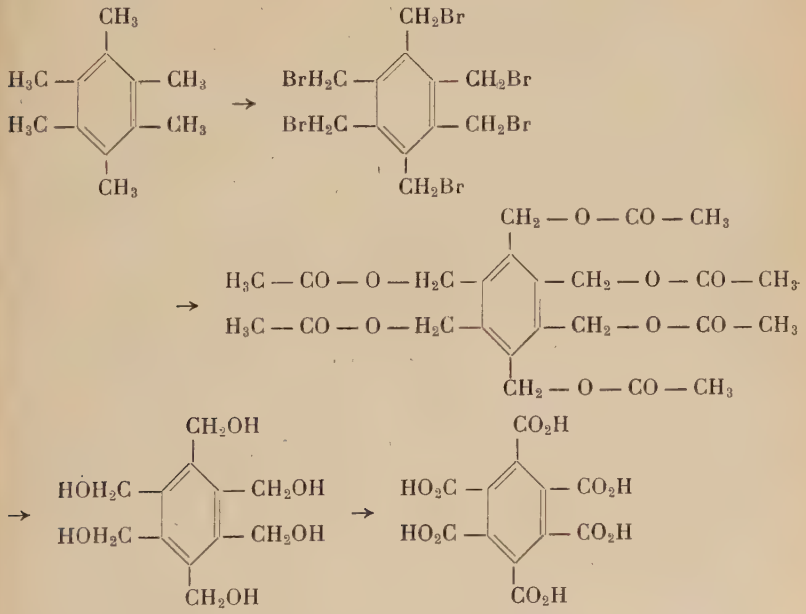
ce qui permet d'obtenir un poids d'acide mellique supérieur à celui de l'hexaméthylbenzène mis en œuvre.

Les résultats de l'analyse élémentaire de l'acide obtenu par ce procédé sont les suivants :

	Trouvé	Calculé pour
C p. 100.	41,90-42,25	42,12
H p. 100.	1,80- 1,82	1,77

Le point de fusion en tube capillaire scellé est voisin de 286°. De plus, l'examen des spectres de rayons X et infrarouge a confirmé l'identité entre cet acide et l'acide mellique que nous avons extrait d'un mellate d'aluminium naturel provenant de Toula (Russie) qui a été mis à notre disposition par le Professeur Orcel.

En résumé, notre méthode de synthèse peut être schématisée de la façon suivante :



5° **A partir de substances diverses.** — On a signalé la formation de l'acide mellique par oxydation de nombreux corps tels que : le dodécahydrotriphénylène (66), le triphénylène (66), certains dérivés de l'hydrindène (67) et du pyrylène (68), le tétrahydronaphtalène (69), le tridécahydrodécacylène (70), le cuprène (71), la chinaldine (72), le principe colorant des spores d'*Aspergillus niger* (73), l'érythro-

aphine (74). Dans tous ces cas, l'identification de l'acide mellique n'a eu pour but que de vérifier des formules de structure.

6° **Par électrolyse.** — Bartoli et Papasogli (75) ont réussi à préparer de l'acide mellique par électrolyse, en solution aqueuse, d'hydroxydes alcalins, de sels divers et d'acides minéraux. Ils utilisaient des électrodes en charbon de cornue.

7° Enfin nous signalerons encore quelques essais à résultats négatifs. Von Lippmann (76) réussit incidemment à extraire de l'acide mellique et de l'acide pyromellique à partir d'un dépôt formé dans une solution concentrée de saccharose. Cette observation amena Maumené (77) à établir un rapport entre la constitution de ces acides et celle du « caramélin » obtenu par chauffage du saccharose en présence d'eau à 153°, en tube scellé, pendant 7 jours. Nous avons donc entrepris une série d'expériences qui consistaient à chauffer le saccharose en présence de quantités d'eau variables, en respectant la température et le temps de chauffage indiqués par Maumené. Le résultat fut négatif dans tous les cas.

Maumené (78) a encore décrit un procédé très séduisant de préparation de l'acide mellique. Il consiste à chauffer, à 280°, le tartrate neutre de potassium, qui donnerait directement, dans ces conditions, le mellate neutre de potassium. Cependant, l'auteur reconnaît lui même que les analyses des mellates de plomb, d'argent, de cuivre, de magnésium, de sodium et d'ammonium, préparés à partir d'un tel mellate de potassium, ne correspondent pas exactement aux formules connues de ces composés.

Malgré cela, Lecuir (79) conclut à la possibilité de préparer, de la sorte, le mellate de potassium avec un rendement théorique, selon la formule :

$$3KO_2C-CHOH-CHOH-CO_2K = C_{12}O_{12}K_6 + 6OH_2.$$

Nous avons reproduit ces expériences et, comme les auteurs qui nous ont précédé dans cette tentative (62) (80), nous n'avons pu observer que la production de traces d'acide mellique, même en partant de prises d'essais de 200 g.

Signalons, enfin, que nous n'avons pas obtenu d'acide mellique par chauffage, soit du tartrate d'aluminium, soit de l'acide tartrique, en présence de chlorure de zinc ou d'anhydride phosphorique.

Propriétés physiques.

L'acide mellique cristallise dans l'eau en microcristaux aciculaires. Dans l'alcool, il se dépose en aiguilles blanches, brillantes, soyeuses. Sa saveur est légèrement amère.

En tube capillaire scellé, il fond à 280°-288° (25) (81).

Il est très soluble dans l'eau et dans l'alcool (82). Sa chaleur de dissolution dans l'eau a été déterminée par Berthelot (83).

Nous donnons ci-dessous les valeurs trouvées par nous pour la solubilité dans différents solvants :

Eau à 20°.	47,2	p. 100 de solution saturée.
Eau à 96°.	52,5	»
Eau saturée d'éther à 20°. . . .	45,5	»
Ether anhydre à 20°	0,85	»
Ether saturé d'eau à 20°	4,7	»
Alcool éthylique abs. à 20° . . .	46,9	»
Alcool méthylique abs. à 20°. . .	22,7	»
Acétone à 20°	30,0	»
Dioxane à 20°	4.8	»
Pyridine à 20°	0,4	»
Benzène à 20°	insoluble	
Tétrachlorure de carbone . . .	insoluble	
Sulfure de carbone.	insoluble	
Chloroforme.	insoluble	

A partir des solubilités respectives dans l'eau saturée d'éther et dans l'éther saturé d'eau, on peut simplement calculer, à 20°, le coefficient de partage D qui est égal à $\frac{4,7}{45,5} = \frac{1}{10,3}$, donc sensiblement égal à $\frac{1}{10}$. Cette valeur va nous permettre d'expliquer pourquoi l'extraction à l'éther de l'acide mellique en solution aqueuse est une opération laborieuse à laquelle on préfère la précipitation à l'état de mellate de plomb ultérieurement décomposé par l'hydrogène sulfuré.

En effet, soit C_0 la concentration initiale de l'acide dans un volume V d'eau, la quantité totale d'acide devient C_0V. Ajoutons un volume V' d'éther et agitons jusqu'à ce que l'equilibre soit obtenu. Désignons alors par C_1 la concentration dans l'eau et par C'_1 la concentration dans l'éther. On en déduit les relations suivantes : $\frac{C'_1}{C_1} = D$ et $C_1V + C'_1V' = C_0V$, d'où $C_1 = \frac{C_0V}{V + DV'}$. Après séparation de l'éther, si on recommence l'opération n fois avec la même quantité de solvant, l'expression devient : $C_n = C_0\left(\frac{V}{V + DV'}\right)^n$ en désignant par C_n la concentration dans l'eau après n extractions.

Supposons maintenant qu'on utilise un volume d'éther égal au volume de solution aqueuse contenant l'acide mellique, on a $V = V'$ et $C_n = C_0\left(\frac{1}{1 + D}\right)^n$. Puisque nous avons $D = \frac{1}{10}$ un simple calcul

logarithmique montre qu'après huit extractions il reste 50 p. 100 d'acide mellique en solution aqueuse, qu'après 25 extractions il en reste encore 10 p. 100 et que le taux de 1 p. 100 n'est atteint qu'après 50 opérations.

Par contre, si le volume d'éther est égal à 10 fois celui de la solution aqueuse, on a $C_n = C_0\left(\frac{1}{2}\right)^n$; on peut alors extraire 50 p. 100 dès la première opération et ne laisser en solution aqueuse que 0,8 p. 100 après la 7e extraction.

En résumé, l'extraction de l'acide mellique par passage d'une solution aqueuse en solution éthérée est un procédé extrêmement long et fastidieux quels que soient les volumes respectifs des deux solvants. On comprend donc que les méthodes chimiques aient été préférées par la plupart des chercheurs.

Signalons enfin que l'acide mellique a fait l'objet de nombreux travaux concernant quelques constantes telles que : chaleur de combustion sous volume constant (84) et sous pression constante, conductibilité électrique et dissociation électrolytique (85 à 88), constante d'ionisation (89), polarisation magnétique (90), spectre d'absorption à l'ultraviolet (91).

La chaleur de neutralisation a été déterminée par Berthelot (92) qui a constaté de nettes différences entre les trois premières fonctions acides et les trois dernières. En employant l'hydroxyde de sodium il a trouvé respectivement 14,75 et 12,79. Ce phénomène a été confirmé par Gal et Werner (93) (15,28 et 13,04) et par Luria (94) (14,6 et 12,96).

Propriétés chimiques.

L'acide mellique se comporte comme un triacide vis-à-vis de l'hélianthine et comme un hexacide vis-à-vis de la phtaléine (86) (94) (95).

Il est soluble, sans altération, dans l'acide sulfurique et dans l'acide nitrique, même à chaud, et n'est attaqué ni par le chlore ni par le brome, à la température ordinaire.

Sa réduction par l'amalgame de sodium conduit à l'acide hexahydromellique : $C_6H_6(CO_2H)_6$ (15).

L'action de l'aniline, en excès, à 170°, pendant 2 jours, permet de préparer la phénylparamide : $C_6[(CO)_2N - C_6H_5]_3$ (96). Il réagit aussi avec l'hydrazine pour donner naissance à des corps de composition variable selon le mode opératoire (94).

Sa condensation avec le phénol, en présence de chlorure d'étain donne une phénolmellitéine, poudre orangée soluble en violet dans les alcalis. De même, avec le pyrogallol, il se forme une pyrogallolmellitéine (27) (97).

L'action de la chaleur sur l'acide mellique a été l'objet de plusieurs

travaux et les produits obtenus diffèrent selon les conditions de chauffage. La distillation en présence d'acide sulfurique conduit à la préparation d'acide pyromellique (98) (99) ; le chauffage en présence de glycérine modifie le processus de décarboxylation en donnant de l'acide trimésique (100) ; on peut même, avec la chaux sodée, obtenir le benzène par décarboxylation totale (101).

Nous avons repris l'étude de la décomposition thermique de cet acide en opérant selon une technique déjà décrite par M. Lebeau (102), technique qui permet d'isoler les gaz dégagés et de recueillir aisément les produits susceptibles de se sublimer. L'acide mellitique utilisé avait deux origines différentes, l'un était extrait d'un échantillon de mellate d'aluminium naturel provenant de Toula (Russie), l'autre était préparé par synthèse à partir de l'hexaméthylbenzène selon notre procédé (65).

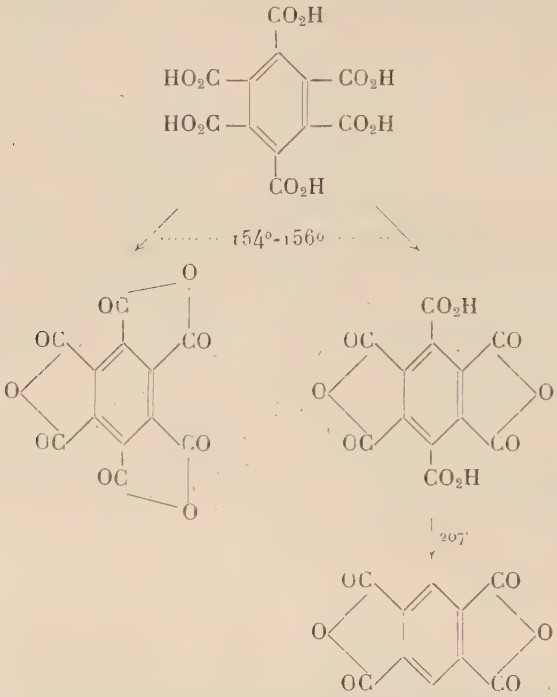
Quelques expériences préliminaires, en présence d'anhydride phosphorique, ont montré que l'acide mellique ne subit d'abord qu'une déshydratation, jusqu'à 207°. La perte d'eau est alors de 13,2 à 13,3 p. 100. La température à laquelle commence la déshydratation a été précisée en remplaçant l'anhydride phosphorique par le sodium. En élevant la température très lentement, à la vitesse de 20° par heure, le dégagement de l'hydrogène résultant de la décomposition de l'eau par le sodium, se manifeste à partir de 154°-156°. La température est alors maintenue à 170° pendant 15 heures et les gaz ne sont extraits qu'après un délai de 24 heures de façon à assurer la réaction totale de l'eau sur le sodium. L'analyse montre qu'on est en présence d'hydrogène pur et le volume de ce gaz, exactement mesuré, permet de calculer la déshydratation, soit : 12,90 à 12,95 p. 100 de la prise d'essai. D'autre part, le résidu contenu dans la nacelle accuse, à ce stade, une perte de poids de 13,08 p. 100 ; ce qui est en accord avec les résultats précédents.

On peut expliquer cette première phase en admettant la formation simultanée d'une part, de trianhydride mellique par perte de trois molécules d'eau (15,79 p. 100 calculé), d'autre part de dianhydride mellique par perte de deux molécules d'eau (10,53 p. 100 calculé). Ces deux phénomènes étant équimoléculaires, la perte d'eau calculée est de 13,16 p. 100, correspondant ainsi aux valeurs que nous avons trouvées expérimentalement.

Ce mélange d'anhydrides, est stable jusqu'à 207°, température à laquelle il se dégage de l'anhydride carbonique pur en quantité correspondant au sixième de la totalité des groupements carboxyles de l'acide mellique. A partir de 210°, le trianhydride mellique se sublime à la sortie du four (trouvé p. 100 : C = 49,87 et H = 0,16 ; calculé p. 100 : C = 50,02 et H = 0). Ce trianhydride, traité par l'eau, régénère de l'acide mellique. A cette température, on trouve dans la nacelle un résidu cristallin, non volatil, que l'analyse a permis d'identifier avec l'anhydride pyromellique (trouvé p. 100 : C = 54,46 et H = 0,97 ; calculé p. 100 : C = 55,05 et H = 0,92). Ce dernier corps ne se sublime

qu'à partir de 264°. Si on le traite par l'eau bouillante on obtient, à l'état pur, l'acide benzènetétracarboxylique-1, 2, 4, 5 ou acide pyromellique.

Ces résultats ont été obtenus à partir de l'acide naturel et de l'acide de synthèse (103) ce qui constitue une nouvelle preuve de leur identité. Et cette décomposition thermique peut être schématisée de la façon suivante :



Meyer et ses collaborateurs (25) (27) avaient d'ailleurs réussi à préparer le trianhydride mellique par chauffage de l'acide, soit avec le chlorure d'acétyle en tube scellé à 120° pendant 10 heures, soit avec l'anhydride acétique dans les mêmes conditions mais pendant 3 heures. De plus, ces auteurs avaient obtenu le dianhydride en traitant l'acide soit par le chlorure de thionyle pendant 8 heures à l'autoclave à 150°-180°, soit par l'anhydride acétique à 120° pendant 30 minutes.

Caractérisation.

Une réaction, couramment pratiquée, consiste à transformer l'acide mellique en son sel d'ammonium et à chauffer ce dernier au bain d'huile ou à l'étuve, à 150°, pendant 6 heures. Après refroidissement,

le résidu est repris par très peu d'eau distillée et la solution, filtrée, est déposée sur une lame de zinc parfaitement décapée. Il se développe une coloration bleue dès la première minute de contact. En réalité, c'est l'euchroate d'ammonium, formé par chauffage du mellate d'ammonium à 150°, qui donne cette coloration. L'acide euchroïque, dont nous avons précisé la formule (104), donne la même coloration.

On peut aussi caractériser l'acide mellique sous forme de son ester hexaméthylique (F. : 187°-188°) (105) (106) ou de son ester hexaéthylique (F. : 72°5-73°) (105).

Le point de fusion en tube capillaire fermé (286°-288°) (25) (107) est un critère peu recommandable. Plus l'élévation de température est lente, plus le point de fusion est abaissé, par suite de la formation de dianhydride et de trianhydride mellique.

Nos recherches ont permis de préparer un complexe de l'acide mellique et de la S-benzylthiourée ayant un point de fusion net. On opère selon la méthode de Veibel (108) (109) de la façon suivante. A une solution de 0,35 g d'acide mellique dans 5 cm³ d'eau on ajoute une solution normale d'hydroxyde de sodium jusqu'à virage au jaune du rouge de méthyle, puis 2 gouttes d'acide chlorhydrique normal et enfin une solution de 1,25 g de S-benzylthiourée dans 6 cm³ d'eau. Il se forme instantanément une matière gommeuse insoluble qui, maintenue à 0° pendant 24 heures, se transforme en un solide cristallisé. On décante les eaux-mères et on lave deux fois par 5 cm³ d'alcool à 96° à la température de 80°. Enfin, on purifie par dissolution dans 10 cm³ d'alcool à 60° au bain-marie bouillant et cristallisation à la température ordinaire. Le complexe obtenu, séché sur papier-filtre, fond à 151° au bloc Maquenne. On peut soumettre ce produit à deux cristallisations successives dans l'alcool à 60° sans modifier le point de fusion.

Les complexes préparés, selon ce mode opératoire, ont donné, avec l'acide pyromellique, F. : 244° et avec l'acide trimésique, F. : 211°-212°.

La réaction que nous venons de décrire permet de caractériser l'acide mellique même lorsqu'on ne dispose que de prises d'essai relativement faibles avec lesquelles la préparation des esters hexaéthylique et hexaméthylique à point de fusion net serait très difficile.

Nous avons tenu à réunir dans ce mémoire les connaissances que nous avons de l'acide mellique et nous nous proposons de le compléter ultérieurement par l'étude des mellates.

(Laboratoire de M. le Professeur Lebeau,
Faculté de Pharmacie de Paris).

BIBLIOGRAPHIE

(1) Th. Thomson. — *Système de chimie*, 1818, **2**, 177.
(2) E. S. Dana. — *Mineralogy*, 1932, 4e éd., 775.
(3) Lampadius. — *Crell. Chem. Annalen*, 1797 [2], **28**, 10.
(4) Abich. — *Crell. Chem. Annalen*, 1797 [2], **28**, 10.
(5) M. H. Klaproth. — *Allgem. Journ. der Chemie v. Scherer*, 1799, **3**, 461 ; *Beiträge*, **3**, 114.
(6) N.-L. Vauquelin. — *Ann. de Chimie*, 1800 [1], **36**, 203-214.
(7) F. Wöhler. — *Poggend. Ann.*, 1826, **7**, 325-334.
(8) J. Liebig et F. Wöhler. — *Poggend. Ann.*, 1830, **18**, 161-164.
(9) J. Pelouze et J. Liebig — *Ann. d. Chem. und Pharm.*, 1836, **19**, 252.
(10) O. L. Erdmann et R. F. Marchand. — *J. f. prakt. Chem.*, 1848, **43**, 129-144.
(11) O. L. Erdmann. — *J. f. prakt. Chem.*, 1851, **52**, 432-443.
(12) Ch. Gerhardt. — *Traité de Chimie Organique*, 1862, **3**, 839.
(13) A. Kekulé. — *Organische Chemie*, 1866, **2**, 403-407.
(14) A. Baeyer. — *Ann. d. Chem. und Pharm.*, 1867, **141**, 271.
(15) A. Baeyer. — *Ann. d. Chem. und Pharm.*, 1869-1870, **7** (suppl.), 1-55.
(16) A. Baeyer. — *Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1871, **4**, 273-278.
(17) Ad. Clauss et Pope. — *Ber. d. Deutsch. Chem. Gesellsch.*, 1877, **10**, 560.
(18) H. Schwarz. — *Ann. d. Chem. und Pharm.*, 1848, **66**, 46-54.
(19) M. Chaigneau. — *C. R.*, 1954, **238**, 358.
(20) A. Verneuil. — *B. S. C.*, 1894 [3], **11**, 120-124 ; *C. R.*, 1894, **118**, 195.
(21) M. Chaigneau. — *C. R.*, 1951, **233**, 657.
(22) A. Verneuil. — *B. S. C.*, 1901 [3], **25**, 684-687 ; *C. R.*, 1901, **132**, 1340.
(23) G. Dickson et T. H. Easterfield. — *Proc. Chem. Soc.*, 1897-1898, **197**, 163.
(24) L. Staudenmaier. — *Ber. Chem. Ges.*, 1899, **32**, 2825-2834.
(25) H. Meyer. — *Monatsch. Chem.*, 1914, **35**, 163 ; H. Meyer et K. Steiner, *Monatsch. Chem.*, 1914, **35**, 475-518.
(26) E. Philippi et G. Rie. — *Liebigs Ann.*, 1922, **428**, 287.
(27) H. Meyer et H. Raudnitz. — *Ber. Chem. Ges.*, 1930, **63**, 2010-2018.
(28) H. Brusset et A. Uny. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1951 [5], **18**, 565-567.
(29) F. Fischer et H. Schrader. — *Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle*, 1920, **5**, 200.
(30) F. Fischer, H. Schrader et W. Treids. — *Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle*, 1920-1921, **5**, 235-266 et 319-331.
(31) F. Fischer et Stengel. — *Ges. Abhandl. Kenntnis Kohle*, 1926-1929, **9**, 130.
(32) W. A. Bone et R. Quarendon. — *Proc. Roy. Soc.* (Lond.), 1926, **110**, 537.
(33) W. A. Bone, L. Horton et S. G. Ward. — *Proc. Roy. Soc.* (Lond.), 1930, **127**, 480-510.

(34) W. A. Bone, L. G. B. Parsons, Sapiro et Groocock. — *Proc. Roy. Soc.* (Lond.), 1935, **148**, 492-522.
(35) B. Juettner, R. C. Smith et H. C. Howard. — *J. Am. Ch. Soc.*, 1935, **57**, 2322.
(36) B. Juettner. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 208-213.
(37) B. Juettner. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1472-1474.
(38) E. Vallesi. — *Ann. di Chim. Appl.*, 1939, **29**, 455-463.
(39) I. S. Mustafin — *J. Gen. Chem.* (U. R. S. S.), 1947, 17, 557, 9; *C. A.*, 1948, **42**, 1916.
(40) G. Schulz et H. C. Howard. — *J. Am. Ch. Soc.*, 1946, **68**, 994-996.
(41) Th. D. Smith. — *J. Ch. Soc.*, 1952, 923-927.
(42) B. C. Brodie. — *Liebigs Ann.*, 1860, **114**, 6; *Ann. Ch. Phys.*, 1885 [3], **45**, 351.
(43) Dr. Hübener. — *Chem. Zeit.*, 1890, **14**, 440.
(44) W. Luzi. — *Chem. Centr.*, 1892, **4**, 290.
(45) P. Corriez. — *Th. Doct. Sciences*, Les Presses Universitaires éd., 1937.
(46) Schulze. — *Ber. Chem. Ges.*, 1871, **4**, 802.
(47) Schulze. — *Ber. Chem. Ges.*, 1871, **4**, 806.
(48) Ed. Donath et B. M. Margoshes. — *Chem. ind.*, 1902, **25**, 226-231.
(49) Hinrishen-Taczak. — *Die Chemie der Kohle*, 1906, 205.
(50) F. J. Nellensteyn et G. M. A. Steffelaar. — *Chem. Weekblad*, 1953, **49**, 219-222.
(51) K. A. Hofmann et K. Schumpelt. — *Ber. Chem. Ges.*, 1913, **46**, 1665 et 2854.
(52) A. Bartoli et G. Papasogli. — *Gaz. ch. ital.*, 1885, **15**, 446.
(53) E. Frémy. — *C. R.*, 1861, **52**, 114.
(54) De Marsilly. — *Wagner's Jahresb.*, 1863, **9**, 751.
(55) M. Berthelot. — *Ann. Ch. Phys.*, 1870 [4], **19**, 392.
(56) K. A. Hofmann et K. Ritter. — *Ber. Chem. Ges.*, 1913, **46**, 2857.
(57) K. A. Hofmann et K. Schumpelt. — *Ber. Chem. Ges.*, 1913, **46**, 2862.
(58) F. Feist. — *Ber. Chem. Ges.*, 1935, **68**, 1941.
(59) L. Bourgeois. — *Encyclopédie chimique de Frémy.* Métalloïdes, 1884, **2**, 192.
(60) K. W. Rosenmund et E. Struck, 1919, B., 52 I. 749; *Deutsch. Reich. Prat.*, 1920, 327-049.
(61) C. Friedel et J.-M. Crafts. — *Ann. Ch. Phys.*, 1884 [6], **1**, 449-532.
(62) J. P. Wibaut, J. Overhoff, E. W. Jonker et K. Gratama. — *Rec. Tr. Ch. Pays-Bas*, 1941, **60**, 743-746.
(63) O. Jacobsen. — *Ber. Chem. Ges.*, 1889, **22**, 1216.
(64) H. J. Backer. — *Rec. Tr. Ch. Pays-Bas*, 1935, **54**, 745-749 et 833-837.
(65) M. Chaigneau. — *C. R.*, 1951, **233**, 692.
(66) C. Mannich. — *Ber. Chem. Ges.*, 1907, **40**, 162.
(67) M. Freund et K. Fleischer. — *Liebigs Ann.*, 1918, **414**, 9 et 22.
(68) A. Zinke. — *Monatsch. Chem.*, 1931, **57**, 405; 1932, **61**, 1.
(69) K. Fleischer et F. Siefert. — *Ber. Chem. Ges.*, 1920, **53**, 1256.
(70) J. von Braun. — *Ber. Chem. Ges.*, 1933, **67**, 214.
(71) H. P. Kaufmann et M. Schneider. — *Ber. Chem. Ges.*, 1922, **55**, 267.
(72) O. Diels et K. Alder. — *Liebigs Ann.*, 1932, **498**, 16.

(73) A. Quilico — *Gaz. chim. ital.*, 1933, **63**, 400.
(74) J. P. E. Human, A. W. Johnson, S. F. Mc Donald et A. R. Todd. — *Nature*, 1948, **162**, 759; *J. Chem. Soc.*, 1950, 477-485.
(75) A. Bartoli et G. Papasogli. — *Gaz. chim. ital.*, 1882, **12**, 113-128; 1883, **13**, 22-26, 37-55, 281-286; 1885, **15**, 461-474.
(76) E. O. von Lippmann. — *Ber. Chem. Ges.*, 1894, **27**, 3408.
(77) E. Maumené. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1875, **17**, 481; 1895, **13**, 787.
(78) E. Maumené. — *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1895, **13**, 24.
(79) R. Lecuir. — *Th. Doct. Un., Paris*, 1930, 35-37.
(80) L. Deverin. — *Bull. Soc. Vaud. Sc. natur.*, 1937, **59**, 417-428; C. A., 1940, 4920.
(81) A. Michael. — *Ber. Chem. Ges.*, 1895, **28**, 1631.
(82) F. Wöhler. — *Liebigs Ann.*, 1841, **37**, 263-284.
(83) M. Berthelot. — *Ann. Ch. Phys.*, 1886 [6], **7**, 193-196.
(84) F. Stohmann, Cl. Kléber et H. Langbein. — *J. prakt. Chem.*, 1889, **40**, 143.
(85) H. G. Bethmann. — *Z. Physik. Chem.*, 1890, **5**, 398.
(86) A. Quartaroli. — *Gaz. chim. ital.*, 1905, **35**, I, 470-473.
(87) W. R. Maxwell et J. R. Partington. — *Trans. Faraday Soc.*, 1935, **31**, 922-935.
(88) A. Michael et J. Ross. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, **52**, 4600.
(89) W. R. Maxwell et J. R. Partington. — *Trans. Faraday Soc.*, 1937, **33**, 670-678.
(90) R. Malleman et F. Guillaume. — *C. R.*, 1945, **220**, 740.
(91) N. Berman, Cl. H. Ruof et H. C. Howard. — *Anal. Chem.*, 1951, **23**, 1882-1883.
(92) M. Berthelot. — *C. R.*, 1885, **101**, 685.
(93) H. Gal et E. Werner. — *C. R.*, 1886, **103**, 1142.
(94) E. Luria. — *Chem. Centr.*, 1928, **1**, 2501.
(95) A. Astruc. — *C. R.*, 1900, **130**, 1563.
(96) B. Hötte. — *J. prakt. Chem.*, 1885, **32**, 238.
(97) A. Baeyer. — *Ber. Chem. Ges.*, 1871, **4**, 660.
(98) O. L. Erdman. — *Liebigs Ann.*, 1851, **80**, 281; *J. prakt. Chem.*, 1851, **52**, 432.
(99) A. Baeyer. — *Liebigs Ann.*, 1870, suppl., **7**, 15, 35 et 43.
(100) A. Baeyer. — *Liebigs Ann.*, 1873, **166**, 340.
(101) A. Baeyer et Scheibler. — *Liebigs Ann.*, 1867, **141**, 272.
(102) P. Lebeau. — *C. R.*, 1923, **177**, 319.
(103) M. Chaigneau. — *C. R.*, 1952, **234**, 2292.
(104) M. Chaigneau. — *C. R.*, 1955, **240**, 2324.
(105) K. Kraut et E. Busse. — *Liebigs Ann*, 1875, **177**, 273.
(106) H. von Pechmann. — *Ber. Chem. Ges.*, 1898, **31**, 502.
(107) A. Michael. — *Ber. Chem. Ges.*, 1895, **28**, 1631.
(108) S. Veibel et H. Lillelund. — *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1938 [5], **5**, 1153-1158.
(109) S. Veibel et K. Ottung. — *Bull. Soc. Ch. Fr.*, 1939 [5], **6**, 1434-1435.

LA RÉDUCTION DU BIOXYDE DE TITANE ET DE LA SILICE PAR L'HYDRURE DE CALCIUM (*)

ÉTUDE DES RÉACTIONS ENTRE CES OXYDES ET LES SILICIURES DE CALCIUM

Par Michel BICHARA

INTRODUCTION

Les premières expériences mettant en évidence le pouvoir réducteur des hydrures alcalins ou alcalino-terreux remontent à 1902, quand Moissan (1) prépara l'hydrure de potassium et l'utilisa pour réduire les oxydes de plomb et de cuivre. En 1921, Billy (2) réussit à obtenir le titane métal par passage des vapeurs de $TiCl_4$ sur l'hydrure de sodium à 400°.

Malgré ces deux essais fructueux, ce n'est qu'en 1937 qu'Alexander (3) signala pour la première fois l'emploi de l'hydrure de calcium comme réducteur des oxydes réfractaires. Plus récemment, Meerson, Kats et Khokhlova (4) réussissaient la réduction de plusieurs oxydes : TiO_2, V_2O_3, Nb_2O_5 et Ta_2O_5 en présence d'hydrogène, mais il ne s'agit là que d'études qualitatives. Cet hydrure, par sa grande réactivité chimique, sa stabilité relative et sa manipulation commode, s'est révélé un réducteur de premier choix.

Bien que ces auteurs aient réussi à obtenir les éléments à partir de leurs oxydes, l'étude de la réduction des oxydes réfractaires par

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 3 janvier 1956.

(1) H. Moissan, *C. R.*, 1902, **134**, 18.

(2) M. Billy, *Ann. Chim.*, 1921 [9], **16**, 554.

(3) P. Alexander, *Metal Alloys*, 1937, **8**, 263-264 ; 1937, **9**, 45-48.

(4) G. Meerson, G. Kats, A. Khokhlowa, *J. Applied Chem.* (*USSR*), 1940, **13**, 1770-1776.

l'hydrure de calcium reste à faire : on ignore les réactions qui interviennent, l'influence des divers facteurs chimiques et physiques sur la nature et la composition du produit obtenu. Une étude systématique qui conjugue les méthodes chimiques et radiocristallographiques nous a permis d'apporter une solution à ce problème pour les oxydes considérés Ce travail concerne la réduction du bioxyde de titane et de la silice par l'hydrure de calcium ; il est suivi d'une étude originale des réactions entre ces oxydes et les siliciures de calcium.

Il comprend trois parties :

On détermine d'abord les conditions de réduction de l'oxyde de titane pour former le titane métal ou l'hydrure. Une étude radiocristallographique du système Ti-H complète cette partie.

On décrit ensuite la réduction de la silice. Elle conduit à la formation des alliages calcium-silicium dans des conditions qui sont précisées. Des réactions secondaires interviennent ; elles sont identifiées et étudiées en détail.

Enfin, on étudie la réduction de l'oxyde de titane par les siliciures de calcium ainsi que la formation des siliciures de titane qui en résultent.

GÉNÉRALITÉS

Ce travail porte sur l'étude des réactions dans un système hétérogène comportant deux ou plusieurs phases solides, et, le plus souvent, une phase gazeuse, en l'occurrence l'hydrogène.

Les réactions entre solides sont surtout des réactions de surface. La diffusion y joue un rôle important ; elle dépend de la température et aussi de l'état physique des corps qui réagissent. C'est ainsi qu'une même série d'expériences doit respecter un mode opératoire rigoureux avec mise en œuvre de constituants qui ont subi un même traitement mécanique et physique et dont le mélange est des plus homogènes. De cette manière seulement on peut obtenir des résultats comparables entre eux.

Nous avons mené l'étude de ces réactions en modifiant à tour de rôle les différents facteurs susceptibles d'influer sur leur évolution.

Selon les conditions opératoires, ces réactions peuvent être équilibrées et accompagnées ou suivies de réactions secondaires ; un examen radiocristallographique du produit permet de les analyser et de les suivre.

Appareillage. — Un même appareil nous a servi pour toutes nos expériences ; il comprend trois parties qui peuvent être isolées les unes des autres par un jeu de robinets.

Voici une description de ces différentes parties.

a) *La réaction s'effectue dans une nacelle en molybdène ou alumine frittée* mise à l'intérieur d'un tube en alumine frittée qui est lui-même placé dans l'axe d'un four électrique. Le tube, fermé à une extrémité, est terminé à l'autre par deux rodages : l'un porte une gaine en verre de silice protégée par un tube en acier ; elle sert de logement à un couple thermoélectrique qui est lié à un galvanomètre à cadre mobile (par la suite, la gaine en silice a été remplacée avantageusement par un tube en alumine frittée soudé directement sur le rodage en pyrex). L'autre rodage relie le tube à réaction au reste de la canalisation. Un deuxième couple thermoélectrique

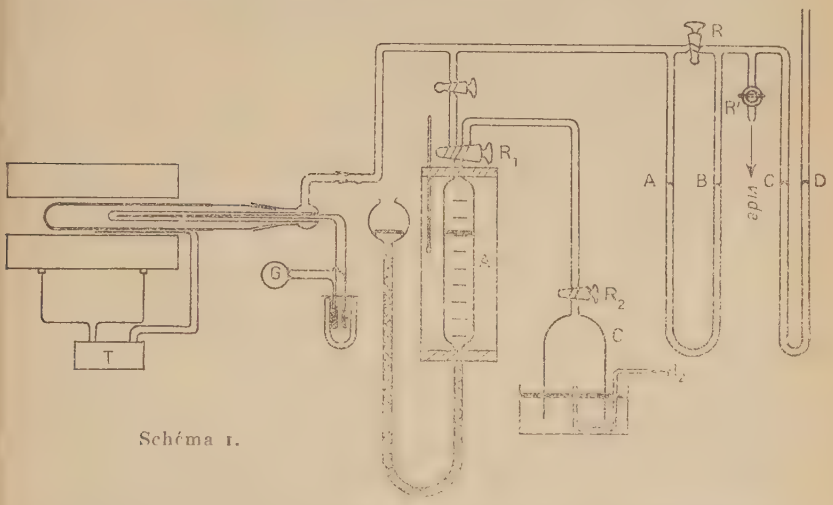


Schéma 1.

glissé entre le four et le tube est relié à un régulateur de température (T) qui permet de maintenir une température donnée avec une précision de $\pm 5^{\circ}$ (schéma 1).

Deux types de fours ont été utilisés :

un four électrique à enroulement de nichrome pour des températures ne dépassant pas 1 100° ;

un four électrique à résistance cylindrique de graphite type Chaudron-Garvin pour des températures plus élevées.

On repère la température avec un couple chromel/alumel dans le premier cas et avec un couple Pt/Pt Rhodium dans le deuxième.

b) *Mesureur de gaz.* — Le mesureur permet d'envoyer dans l'enceinte réactionnelle un volume bien déterminé de gaz purifié. Il comprend une burette graduée (A) reliée à un flacon réservoir de mercure et munie d'un robinet à trois voies R_1 qui la fait communiquer avec l'appareil d'utilisation, soit avec la cloche (C) portant un robinet R_2 et plongeant dans une cuve à mercure.

c) *La mesure de pression* se fait au moyen d'un ensemble de deux manomètres à mercure permettant de faire toutes les lectures à volume constant.

Le premier manomètre communique avec l'appareil, le second a sa dernière branche ouverte à l'air libre; entre les deux se trouve un T terminé par le robinet R′ qui peut être relié à la pompe à vide.

Le robinet R permet de relier entre elles les deux branches du premier manomètre; ce robinet étant ouvert, on fait le vide dans l'ensemble de l'appareil, puis on ferme R et R′.

Pour faire une lecture, on égalise les niveaux de mercure A et B. La pression régnant dans l'appareil est déduite de la différence des niveaux C et D et de la pression atmosphérique. On peut, à partir de ces données, calculer le volume de gaz libéré ou absorbé, après corrections barométriques et manométriques.

Pour avoir une correspondance entre la pression et le volume de gaz à différentes températures, l'appareil a été étalonné dans des conditions identiques aux conditions expérimentales.

Analyse.

Analyse chimique. — *a*) Dosage du titane. — La mise en solution des produits à analyser se fait par fusion au pyrosulfate de potassium suivie d'une dissolution dans l'acide sulfurique dilué, N/10.

Dosage colorimétrique. — Le titane est dosé sous forme de complexe orangé obtenu par action de H_2O_2 sur les sels de Ti^{4+} en présence d'ions $(SO_4)^{--}$.

Dosage volumétrique. — Celui-ci est basé sur une oxydo-réduction. Le titane à l'état Ti^{4+} est réduit par l'amalgame de zinc en colonne, dite de Jones : Ti^{3+}, sensible à l'oxydation, est recueilli dans une solution sulfurique (N/10) de sulfate ferrique d'ammonium. Fe^{2+} est ensuite titré par le permanganate de potassium.

b) Dosage du silicium. — Le silicium est déterminé gravimétriquement comme SiO_2. La mise en solution du produit se fait par attaque au peroxyde de sodium fondu.

c) Dosage du calcium. — Le calcium, solubilisé comme acétate ou chlorure, est précipité à *p*H 5 comme oxalate; redissout par l'acide perchlorique, l'oxalate est titré à 60° par le permanganate de potassium.

Analyse radiocristallographique. — Nous nous en servons pour l'identification des phases et pour déterminer les variations de paramètres.

Les diagrammes sont réalisés avec le montage Seeman-Bohlin, en utilisant une chambre de diffraction à focalisation, avec monochromateur à cristal courbé sur tube Beaudoin et anticathode de cuivre.

Pour l'identification des phases, nous avons enregistré les diagrammes par transmission, d'où il est possible, en prolongeant le temps de

pose, de faire apparaître, à côté des raies intenses, des raies très faibles. Ceci permet de déceler la présence dans un échantillon des phases cristallisées en faibles proportions.

Dans l'étude du système Ti-H, nous avons déterminé les limites des phases existantes en suivant les variations des paramètres du titane en présence de quantités croissantes d'hydrogène. L'enregistrement des raies diffractées à grands angles (méthode de retour) permet la détermination des paramètres des cristaux avec la plus grande précision. Cependant dans notre cas, vu la très faible intensité des raies aux grands angles et leur manque de netteté, nous avons préféré la méthode par transmission, même pour le calcul des variations de paramètre : leur mesure entre 30° et 36° nous a donné une précision satisfaisante.

Les échantillons en forme de plaquettes, collés avec du collodion, sont préparés en mélangeant la poudre à étudier et du chlorure de sodium. Les proportions sont telles que les intensités des raies des deux corps soient comparables. Sur le même cliché, on obtient ainsi les raies de NaCl et de l'échantillon.

Si les deux raies choisies sont voisines et d'intensités comparables, toutes les causes d'erreurs systématiques sont éliminées. Le pointé se fait avec une règle graduée transparente à 1/10 mm près.

CHAPITRE PREMIER

Réduction de l'oxyde de titane par l'hydrure de calcium.

Les expériences utilisent l'oxyde de titane à 99,5 p. 100 TiO_2 calciné à 900° et l'hydrure de calcium commercial à 70 p. 100 CaH_2 dans le rapport massique 3/1, ce qui assure un excès d'hydrure.

Les produits sont finement broyés et intimement mélangés. L'échauffement régulier du four (300° par heure) est réglé au moyen d'un rhéostat commandé par un mouvement d'horlogerie.

On étudie l'action de l'hydrure de calcium sur l'oxyde de titane, TiO_2, en déterminant le degré de réduction défini par le rapport atomique de l'oxygène au titane (dont les limites varient de 2 à 0).

Le produit de réduction est traité à l'acide acétique (20 p. 100); débarrassé ainsi de l'excès de réducteur et de l'oxyde de calcium, il est ensuite séché sous cloche à vide en présence de P_2O_5. Ce mode opératoire s'impose, car le résidu final, qui est une poudre très fine, s'oxyde facilement.

Le degré de réduction est déduit de l'insoluble par pesée et recoupé par analyse du titane.

Au cours de la réaction, on suit la variation de pression due à l'hydrogène libéré. Nous avons ainsi cherché à élucider la relation qui existe entre la réduction de l'oxyde de titane et le dégagement d'hydrogène.

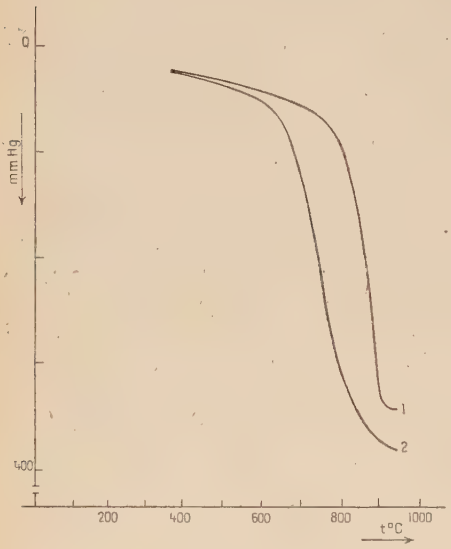


Fig. 1.

Les expériences sur la dissociation de l'hydrure de calcium ont montré que les gaz occlus, principalement l'hydrogène, peuvent être éliminés par un dégazage préliminaire à 400° C.

A la fin de chaque expérience, l'hydrogène est éliminé par un vide prolongé. Pour éviter l'oxydation du produit, le refroidissement se fait soit sous vide continu, soit sous un courant d'argon.

Les facteurs étudiés sont la température et la durée de chauffe.

Température. — La figure 1 représente, en fonction de la température, la pression d'hydrogène résultant du chauffage de l'hydrure de calcium seul — courbe (1) — et en présence de l'oxyde de titane — courbe (2). Dans ce dernier cas, la réaction est appréciable dès 600°, au lieu de 750° quand l'hydrure de calcium est seul. Pour les deux, le dégagement d'hydrogène est peu important au début ; il s'accélère ensuite pour se ralentir de nouveau au-dessus de 900°.

Les résultats de l'analyse du produit de réaction à différentes températures sont rassemblés dans le tableau I.

La figure 2 porte en ordonnée le degré de réduction de l'oxyde de titane (O/Ti) et la température en abscisse. D'après cette courbe (1) la réduction, dans nos conditions expérimentales, commence vers 500° (O/Ti = 1.96), progresse lente-

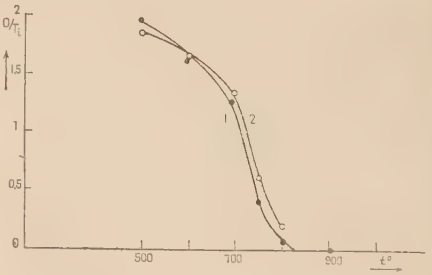


Fig. 2.

ment jusqu'à 700° (O/Ti = 1,3), puis s'accroît rapidement pour se terminer au-dessus de 800° (O/Ti = 0,06).

Cette courbe est régulière, aucun palier n'apparaît indiquant l'arrêt de réduction à un stade intermédiaire. L'analyse radiocristallographique le confirme ; dans le produit obtenu à 700°, les deux phases principales sont TiO_2 et Ti ; on relève en plus, toutefois, les raies du titanate de calcium TiO_2, CaO, ce qui montre qu'à cette température CaO formé se combine avec l'oxyde de titane non encore réduit. Dans le produit obtenu à 850°, on ne trouve qu'une phase : le titane métal.

Nous expliquons cette réduction continue par la rapidité de la réaction dans un intervalle de température relativement petit, puisque O/Ti = 1,3 à 700° et 0,06 à 800°.

Durée de chauffe. — Les expériences ont été faites pour différentes températures entre 500° et 900°. Pour chaque essai, après avoir atteint la température choisie, on suit le dégagement d'hydrogène en fonction du temps. Pour chacune de ces températures, le dégagement d'hydrogène atteint presque son maximum dès le début ; il varie peu en fonction du temps. Seule la quantité maxima d'hydrogène dégagée varie : elle croît avec la température.

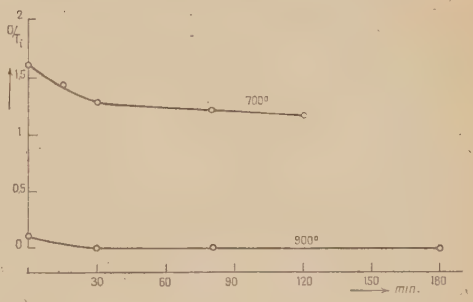


Fig. 3.

Ainsi, la limite du degré de réduction pour une température donnée est atteinte très rapidement (fig. 3). A 900°, on obtient du titane métal après 10 minutes.

Nous n'avons pas observé la réduction de l'oxyde de titane par l'hydrogène dans les limites des températures employées : en présence d'un desséchant, on ne trouve pas trace d'eau. Ce résultat est en accord avec ceux indiqués par Wyss [5], selon qui l'hydrogène ne commence à réduire l'oxyde de titane qu'à partir de 900°.

Nous avons calculé le degré de réduction théorique d'après la quantité d'hydrogène dégagée en admettant la réaction :

$$2CaH_2 + TiO_2 \rightarrow 2CaO + Ti + 2H_2. \qquad (1)$$

---

[5] R. Wyss, *Thèse*, 1947.

Le tableau I compare les résultats expérimentaux et calculés.

Le degré de réduction calculé a été porté sur la figure 2. La courbe 2 qui la représente est sensiblement analogue à celle du degré de réduction obtenu par analyse. L'écart entre les deux courbes résulte de

TABLEAU I

Température °C	O_2 combiné % calculé	O/Ti calc.	O_2 combiné % expérim.	O/Ti expérim.
500	36,7	1,90	39,6	1,96
600	36,5	1,65	33,8	1,54
700	32,1	1,33	29,1	1,28
750	18	0,61	8,5	0,39
800	6,5	0,20	2,3	0,06
900	0	0	0	0

l'approximation impliquée : erreurs expérimentales, absorption d'hydrogène surtout.

D'autre part, nous avons trouvé que la quantité d'hydrogène dégagée diminue proportionnellement avec la quantité d'oxyde de titane mise en œuvre.

La conclusion évidente, d'après les résultats obtenus, est que la quantité d'hydrogène libérée est équivalente à la quantité d'oxyde de titane réduite, au moins pour les températures les plus basses.

Il semble, *a priori*, que le mécanisme de la réduction se fait suivant la réaction (1). Toutefois, étant donné que la tension de dissociation de l'hydrure de calcium est relativement faible jusqu'à 800°, il n'est pas exclu que la réaction se fasse en deux étapes : dissociation de l'hydrure de calcium et réduction de l'oxyde de titane par le calcium naissant. Dans ce cas, cette dernière réaction serait très rapide.

En résumé, l'étude de la réduction de l'oxyde de titane par l'hydrure de calcium établit la possibilité de préparer le titane-métal. Elle indique de plus les conditions à mettre en œuvre pour réaliser cette réduction d'une manière efficace. Ainsi un mélange chauffé à 900° et maintenu à cette température pendant 15 minutes, refroidi sous vide continu, donne après lessivage dans l'acide acétique 20 p. 100, un produit pulvérulent qui titre 99 p. 100-99,5 p. 100 de titane.

Le diagramme résultant de l'analyse radiocristallographique confirme la grande pureté du produit final.

On obtient un titane dont les paramètres de cristaux hexagonaux compacts donnent :

$$a = 2{,}956\ \text{Å}, \qquad c = 4{,}690\ \text{Å} \qquad c/a = 1{,}590.$$

D'après ses paramètres, ce titane est d'une qualité comparable à celui obtenu par Patterson ([6]), qui effectua des mesures sur un titane 99 p. 100, obtenu en réduisant $TiCl_4$ par le sodium.

CHAPITRE II

L'hydrure de titane.

Le chapitre précédent précise les conditions nécessaires à l'élaboration du titane-métal ; celui-ci étudie la formation de son hydrure.

De nombreux travaux ont été faits sur l'hydrure de titane. Certains auteurs ont simplement cherché à préparer un hydrure de titane défini. D'autres n'ont effectué que des études cristallographiques, ainsi que des mesures d'absorption dans le système Ti-H ([7]).

Quant à la préparation chimique, on a eu recours à deux méthodes :

1) Par électrolyse, Klauber ([8]) pense obtenir un gaz TiH_4 ; l'existence de ce composé a été contestée par Sieverts et Hagen ([9]).

2) Méthode chimique directe.

a) Billy ([2]), par action de l'hydrure de sodium sur le tétrachlorure de titane en présence d'un courant d'hydrogène, semble obtenir Ti_4H_3.

b) Alexander ([3]) signale une méthode intéressante de préparation de l'hydrure TiH_2 : il réduit l'oxyde de titane par l'hydrure de calcium. En présence d'un excès de cet hydrure, il pense obtenir TiH_4 ([7]).

L'étude de l'absorption de l'hydrogène par le titane a été décrite en détail par Kirschfeld, Sieverts et Huber ([10]). Ces auteurs établissent les isothermes à 175 mm et 760 mm Hg, sans s'occuper de la détermination chimique du produit. D'après le calcul du volume d'hydrogène absorbé, ils arrivent à une limite correspondant à $TiH_{1,749}$.

Gibb et Kruschwitz ([11]), dans un travail analogue, arrivent à une composition stœchiométrique — TiH_2, qu'ils considèrent comme instable au-dessous de 400°. Les auteurs sont donc en désaccord pour la limite d'hydrogénation du titane.

Du point de vue cristallographique, les auteurs ne sont pas plus d'accord sur l'identification des phases dans le système Ti-H que sur la limite des domaines de ces phases. D'après Kirschfeld et Sieverts ([10])

([6]) R. Patterson, *Physical Rev.*, 1925 [2], 25, 581-582 ; 1925, 26, 56-95.
([7]) P. Alexander, U. S. P., 1947, 2 427 338.
([8]) A. Klauber, *Z. Anorg. Chem.*, 1921, 117, 243-248.
([9]) A. Sieverts, H. Hagen, *Z. Anorg. Chem.*, 1930, 185, 225-228.
([10]) L. Kirschfeld, A. Sieverts, H. Huber, *Ber.*, 1926, 59 [B], 2891-2896.
([11]) T. Gibb, H. Kruschwitz, *J. Am. Chem. Soc.*, 1930, 72, 5365-5369.

la phase hexagonale α Ti existe jusqu'à 44 atomes p. 100 d'hydrogène ; l'isotherme 600° indique deux phases pour des compositions entre 44 atomes p. 100 H et 55 atomes p. 100 H.

Hägg ([12]), par l'étude aux rayons X, situe le domaine biphasé ($\alpha + \zeta$) entre 33 atomes p. 100 H et 50 atomes p. 100 H. La phase ζ homogène, cubique à faces centrées, s'étend jusqu'à 62,4 atomes p. 100 H (limite supérieure d'absorption d'hydrogène qui correspond à $TiH_{1,66}$).

Gibb et Kruschwitz ([11]) constatent l'existence d'une phase instable distincte de la phase ζ pour une composition qui s'approche de TiH_2. Ces auteurs croient que la phase ζ n'est pas la véritable phase de l'hydrure TiH_2.

Etant donné la divergence de ces résultats concernant la nature et la composition de l'hydrure de titane, nous avons fait un travail d'ensemble systématique conjuguant les méthodes chimiques et physiques.

Nous avons étudié l'influence des facteurs chimiques et du mode opératoire sur l'absorption de l'hydrogène par le titane Nous l'avons complété par analyse radiocristallographique.

Etude de l'absorption.

Mode opératoire. — Un poids connu de titane, en poudre, est d'abord dégazé à 1 100° sous un vide de 10^{-3} mm Hg. Un volume bien déterminé (Vo_i) d'hydrogène commercial électrolytique, séché et purifié, est envoyé dans l'appareil où l'absorption se produit.

Les mesures d'absorption sont faites tous les 100°, de 1 100° à 400° et aussi à 20°. A chaque température, après établissement de l'équilibre, le volume d'hydrogène non absorbé (Vo_f) est calculé à partir des mesures de pression. Ainsi, pour chaque température, le volume d'hydrogène absorbé (Vo_a), sera :

$$Vo_a = Vo_i - Vo_f.$$

Des soins particuliers ont été pris pour l'étalonnage de l'appareil et de la burette à hydrogène.

Si m est la masse d'hydrogène correspondant à Vo_a cm³ :

$$m = \frac{Vo_a \times 2}{22\,400}\ \text{g.} \qquad (1)$$

$$\Delta m = \frac{\Delta Vo_a}{Vo_a}\,.m.$$

Le calcul d'erreur donne : $\frac{\Delta m}{m} < 1{,}8$ p. 100.

C'est le maximum de précision que nous puissions obtenir dans nos conditions expérimentales.

([12]) G. Hägg, *Z. physik. Chem.*, 1931 [B], **11**, 433.

Le volume d'hydrogène absorbé par gramme de titane, en fonction de la température, est indiqué dans le tableau II.

On voit que le titane Kroll et le titane préparé au laboratoire se comportent de façon analogue.

L'absorption, relativement lente entre 1 000° et 600°, devient importante entre 600° et 500° et se ralentit ensuite dans les deux cas.

Tableau II

	t °C	20°	500°	600°	700°	800°	900°	1 000°
Ti Kroll ($TiCl_4 + Mg$)	cm^3 H_2/g Ti	382	273	145,2	121	83,2	55,7	32,6
	at. g H/at. g Ti.	1,64	1,17	0,62	0,57	0,36	0,25	0,14
Ti laboratoire. ($TiO_2 + CaH_2$)	cm^3 H_2/g Ti	392	289,5	190,5	160	120	87,7	67,6
	at. g H/at. g Ti.	1,68	1,24	0,82	0,69	0,52	0,38	0,29

La limite d'absorption est légèrement inférieure pour le titane Kroll : 382 cm^3 H_2/g.Ti au lieu de 392 cm^3 H_2/g.Ti, ce qui correspond à $TiH_{1,64 \pm 0,04}$ au lieu de $TiH_{1,68 \pm 0,03}$.

Kirschfeld et Sieverts ([10]) arrivent à une limite de $TiH_{1,749}$ sous une pression de 760 mm Hg. La limite légèrement inférieure que nous obtenons, provient probablement du fait que nos expériences ont été faites sous une pression variable et constamment inférieure à la pression atmosphérique.

Etude de l'influence du mode opératoire sur l'absorption limite. — Plusieurs essais d'absorption de l'hydrogène par le titane ont été effectués dans des conditions opératoires différentes afin de déterminer l'influence des différents facteurs.

L'état de surface du titane pouvant influer, nous avons modifié la température de préparation du titane, ainsi que la durée, la vitesse de chauffe et celle du refroidissement.

Nous avons varié aussi la pression sous laquelle l'absorption a été faite, de 100 mm Hg à la pression atmosphérique.

En aucun cas, nous n'avons pu obtenir le composé stœchiométrique TiH_2. La limite maxima ne dépasse pas $TiH_{1,71 \pm 0,03}$.

Ces résultats nous ont amené à penser que l'absorption dépend

essentiellement du traitement antérieur subi par le titane, ainsi que de l'état de l'hydrogène utilisé. Les trois expériences décrites ci-dessous le confirment :

1) On envoie l'hydrogène commercial sur du titane obtenu *in situ*, après réduction de l'oxyde de titane par l'hydrure de calcium.

2) On envoie l'hydrogène provenant de la dissociation de l'hydrure de calcium, sur du titane obtenu *in situ* comme dans la première expérience. Le schéma 2 représente l'appareil utilisé à cette fin.

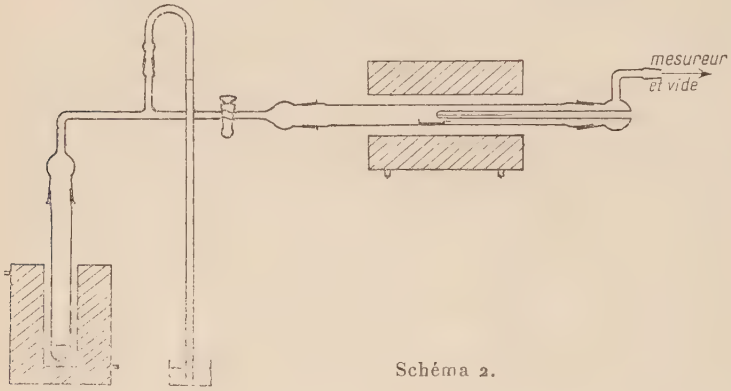


Schéma 2.

Dans ces deux cas, les produits obtenus sont lavés avec l'acide acétique à 10 p. 100 et séchés à 50°.

3) L'hydrogène provenant de la dissociation de l'hydrure de calcium est mis en présence de notre titane mais après que ce dernier a été lavé et séché.

Le volume maximum d'hydrogène absorbé a été déterminé par désorption à 1 100°. Cette méthode est plus précise que le calcul du volume absorbé Vo_a ; en effet, l'erreur ΔVo_a est la somme de deux erreurs $\Delta Vo_i + \Delta Vo_f$; dans la mesure du volume par désorption, il ne subsiste que l'erreur sur Vo_f. On obtient ainsi une précision $> 1{,}5$ p. 100 au lieu de $> 1{,}8$ p. 100.

Les résultats des trois expériences sont confrontés dans le tableau III.

On voit aisément que deux facteurs influencent simultanément l'absorption : d'une part le traitement subi par le titane, d'autre part, l'état de l'hydrogène.

Nous avons obtenu une même absorption limite dans l'expérience 2 en remplaçant CaH_2 par l hydrure de titane comme source d'hydrogène.

Le remplacement de CaH_2 par l'hydrure de titane est avantageux au point de vue pratique à cause de la tension de dissociation plus élevée de ce dernier.

Dans la mesure de volume d'hydrogène par désorption, il existe

deux erreurs, inhérentes à la méthode, et qui ont des effets opposés. D'un côté le volume d'hydrogène réellement combiné au titane peut être supérieur à la valeur mesurée, car on ne peut pas être sûr que tout l'hydrogène est dégagé. De l'autre, le volume peut être inférieur,

Tableau III

Exp.	cm^3 H_2/g Ti	at. g Ha/g. Ti	Mode opératoire
1	412	1,76 ± 0,03	Ti obtenu *in situ* ($TiO_2 + 2CaH_2 \rightarrow Ti + 2CaO + H_2$) H_2 de la bombe
2	461	1,97 ± 0,03	Ti obtenu *in situ* (*id.* Exp. 1) H_2 provenant de la dissociation de CaH_2
3	426	1,81 ± 0,03	Ti préalablement lavé, séché H_2 provenant de la dissociation de CaH_2

car une partie de l'hydrogène peut être adsorbée par le titane et non combinée chimiquement comme hydrure.

Etant donné les controverses qui existent quant à l'absorption limite d'hydrogène par le titane, nous avons mis au point une autre méthode pour déterminer l'hydrogène absorbé.

Des expériences préliminaires nous ont montré que TiH_2 réagit sur l'aluminium suivant la réaction :

$$TiH_2 + 3Al \rightarrow TiAl_3 + H_2.$$

Cette réaction est totale à partir de 658°, température de fusion de l'aluminium. Après refroidissement, le volume d'hydrogène libéré peut être déterminé avec précision. Le mode opératoire est le suivant :

Dans une première expérience, on détermine le volume de l'appareil ; ensuite la nacelle en molybdène, contenant des quantités pesées et bien mélangées d'hydrure de titane et d'aluminium en poudre est introduite dans l'appareil. Après un dégazage prolongé à 200°, le produit est chauffé à 700°. Quand tout dégagement d'hydrogène cesse, on refroidit, et après rétablissement de l'équilibre thermique entre l'enceinte réactionnelle et le milieu extérieur, on lit la pression au manomètre et on note la température.

Le volume d'hydrogène libéré se déduit de ces données.

En définitive, ce mode opératoire donne 1,95 ± 0,02 at.g.H.at./g Ti.

Par désorption de ce même échantillon on avait trouvé :

$$1{,}97 \pm 0{,}03 \text{ at.g.H.at /gTi.}$$

Ces résultats se comparent très favorablement.

De cette étude chimique résultent les conclusions suivantes :

1) Il est possible d'obtenir un hydrure de titane stœchiométrique TiH_2 par réduction de l'oxyde de titane par l'hydrure de calcium. Sa formation se fait par absorption, sous pression atmosphérique, de l'hydrogène provenant de la dissociation de l'hydrure de calcium ou de titane par le titane-métal obtenu dans le même appareil.

2) L'absorption directe de l'hydrogène par le titane-métal qui a subi un traitement antérieur, ne permet pas d'atteindre cette limite. On obtient un maximum d'absorption voisin de $TiH_{1,80}$. Les impuretés, si infimes qu'elles soient, dans l'hydrogène et dans le titane, ainsi que le mode d'élaboration du titane en sont manifestement la cause.

3) Au cours de cette étude, aucun autre composé titane-hydrogène n'a été décelé. L'analyse cristallographique le confirme.

Etude cristallographique du système Ti-H. — Les échantillons ont été préparés en réduisant directement l'oxyde de titane par l'hydrure de calcium puis en refroidissant sous pression d'hydrogène provenant de l'hydrure de calcium.

Les différentes concentrations d'hydrogène (de Ti à TiH_2) sont obtenues en faisant varier la quantité d'hydrogène en présence du titane. Cela est réalisé en modifiant la pression au début de l'absorption; l'excès d'hydrogène est extrait de l'enceinte par une pompe à vide.

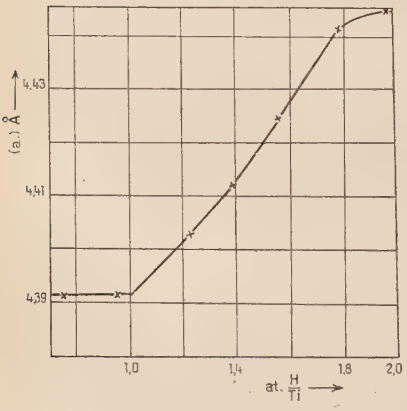


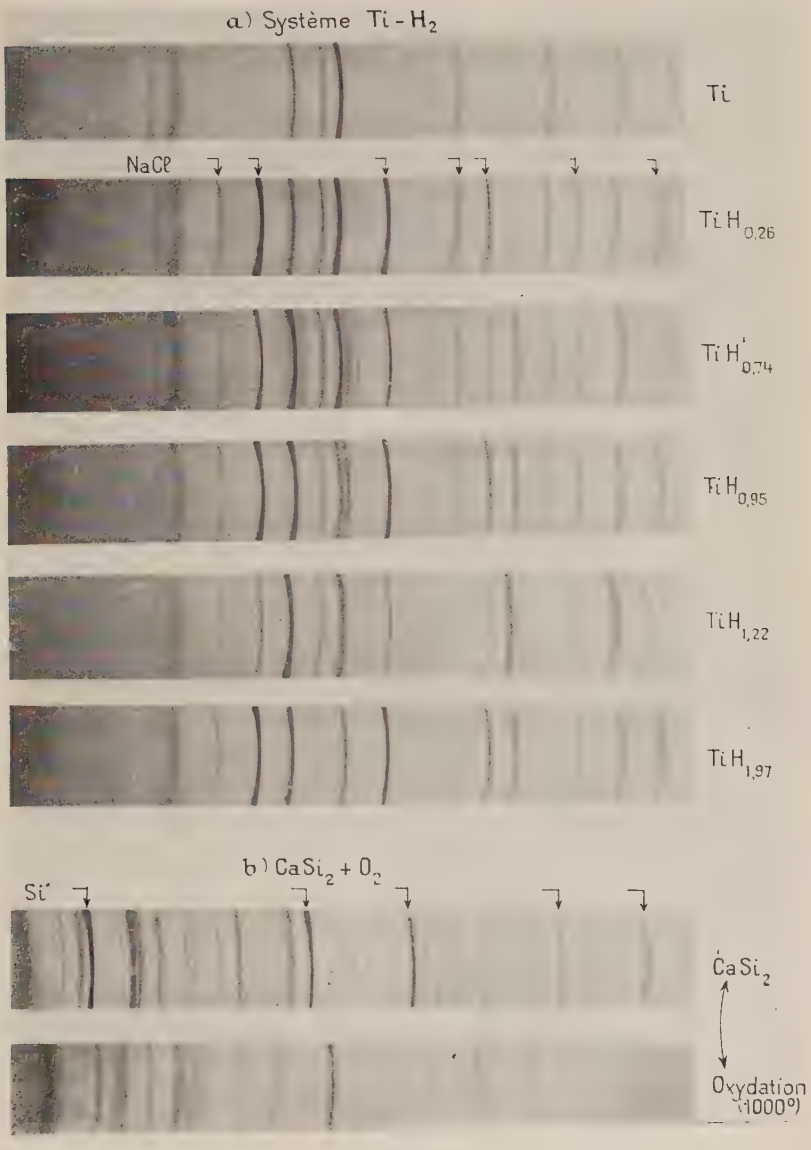
Fig. 4.

Après épuisement dans l'acide acétique 20 p. 100 et séchage en étuve à 50°, la quantité d'hydrogène absorbée est déterminée après un dégazage à 1 100° par mesure du volume.

Ce mode opératoire a l'avantage d'empêcher la faible oxydation observée pendant l'absorption directe de l'hydrogène par le titane-métal.

Les résultats de l'absorption de l'hydrogène par le titane — planche I (*a*) montrent :

Jusqu'à 31 atomes p. 100 d'hydrogène, soit $TiH_{0,46}$ une seule phase se


a) Système Ti - H_2
Ti
NaCl
$TiH_{0,26}$
$TiH_{0,74}$
$TiH_{0,95}$
$TiH_{1,22}$
$TiH_{1,97}$
b) $CaSi_2 + O_2$
Si
$CaSi_2$
Oxydation (1000°)

manifeste ; elle garde la maille hexagonale du titane avec une faible variation de ses dimensions — tableau IV. C'est la phase α.

TABLEAU IV

Variation des paramètres pour la phase αTi.

TiH_x	a Å	c Å	c/a
Ti	2,93		
$TiH_{0,26}$	2,943	4,68	1,59
$TiH_{0,46}$	2,951	4,742	1,607
$TiH_{0,74}$	2,943	4,68	1,59
$TiH_{0,95}$	2,943	4,68	1,59

A partir de 31 atomes p. 100 hydrogène apparaissent des raies d'une nouvelle phase, β. Elle a une maille cubique à faces centrées. Entre 31 atomes p. 100 H_2 et 50 atomes p. 100 H_2 les deux phases α et β coexistent.

Au-dessus de 51 atomes p. 100 H_2, la maille cubique à faces centrées de la phase β croît avec l'augmentation de la teneur en hydrogène (fig. 4). Ainsi, pour 55 atomes p. 100 H_2, $a = 4{,}403$ Å et pour 66,4 atomes p. 100 H_2 elle devient : $a = 4{,}445$ Å (*).

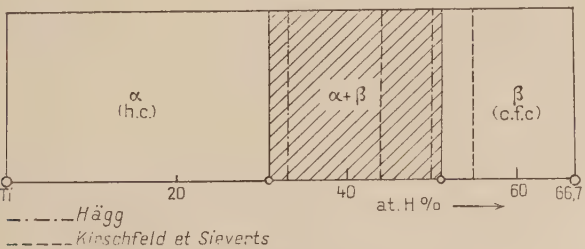


Fig. 5.

La figure 5 représente les domaines d'existence des différentes phases.

(*) A. CHRÉTIEN, W. FREUNDLICH et M. BICHARA, *C. R.*, 1954, 238, 1423.

Dans le domaine biphasé, on observe deux anomalies relatives à la phase α.

1) Les dimensions de la maille ne restent pas constantes ; ainsi pour :

48,7 atomes p. 100 H_2 : $a = 2{,}943$ Å $c = 4{,}68$ Å $c/a = 1{,}59$

tandis que pour :

31,6 atomes p. 100 H_2 : $a = 2{,}951$ Å $c = 4{,}742$ Å $c/a = 1{,}607$

2) Le diagramme d'un même échantillon révèle l'existence de la phase α avec deux mailles ayant des paramètres différents, ainsi pour 42,5 atomes p. 100 H_2 :

$a = 2{,}943$ Å $c = 4{,}68$ Å $c/a = 1{,}59$

et :

$a = 3{,}03$ Å $c = 5{,}07$ Å $c/a = 1{,}67$

Remarque. — Nous avons appelé « β » la phase riche en hydrogène comme le fait Hägg [12]. Un travail plus récent de Mc Quillan [13] sur le système Ti-H, réserve cette appellation pour la phase Ti cubique centrée stable à la haute température, et pour la solution solide d'hydrogène dans ce titane. La phase de l'hydrure, cubique à faces centrées, est nommée « γ » par cet auteur.

CHAPITRE III

Réduction de la silice par l'hydrure de calcium.

La réduction d'un oxyde réfractaire par l'hydrure de calcium libère l'élément de cet oxyde ou forme un binaire de cet élément avec le calcium. La réaction, simple quand il ne se forme pas de binaire comme dans le cas du titane, devient complexe dans le cas contraire, par exemple avec l'aluminium [14]. Cela tient aux réactions secondaires qui accompagnent la réduction ou qui la suivent. Ces réactions doivent être étudiées séparément ; leurs connaissances, ainsi que les conditions dans lesquelles elles ont lieu, permettent d'expliquer la nature et la composition du produit final.

L'action de l'hydrure de calcium sur la silice met en évidence à la fois la réduction de la silice en silicium et la formation des siliciures de calcium.

Allure générale de la réduction. — On suit la réduction en mesurant la pression créée par l'hydrogène libéré. Son allure globale indique

[13] A. Mc Quillan, *Proc. Roy. Soc.*, 1950, **204**, 309-323.

[14] A. Chrétien, W. Freundlich, M. Bichara et G. Tourné, *C. R.*, 1954, **239**, 978.

qu'elle commence à 500°, se poursuit lentement jusqu'à 700°, puis s'accroît rapidement au-dessus. A 700°, le dégagement d'hydrogène continue après 30 minutes, tandis qu'à 800°, il cesse après quelques minutes. La réduction est donc très rapide à cette température.

La nature du produit final dépend des proportions relatives d'hydrure de calcium et de silice, ainsi que de la température comme le montre le tableau ci-dessous.

TABLEAU V

R. m. $\frac{CaH_2}{SiO_2}$	Température °C	Phases présentes	
		Produit direct	Après épuisement à l'acide acétique 10 p. 100
1	750	CaO TF ; Si f ; SiO_2 ; $Ca(OH)_2$ f ; $2CaO,SiO_2$ f	
1	900	CaO m ; Si f+ ; SiO_2 f+ ; $2CaO, SiO_2$ f+ ; $Ca(OH)_2$ f	SiO_2 m+ ; Si m+
5/3	960		$CaSi_2$ F
5/2	700	$Ca(OH)_2$ f+ ; CaO F ; $CaSi_2$ f SiO_2 m ; Si f	
5/2	900	$Ca(OH)_2$ f+ ; CaO m ; $CaSi_2$ m+ $2CaO,SiO_2$ f—	$CaSi_2$ F
$>3<4$	950	CaO f ; $2CaO,SiO_2$ f+ ; CaSi F ; $Ca(OH)_2$ f	
>5	650	Ca_2Si f ; CaO F ; $Ca(OH)_2$ m	

Dès 700°, température à laquelle la réaction est appréciable, et quel que soit le rapport moléculaire CaH_2/SiO_2, le produit contient de la chaux. A partir de 750°, le silicate bicalcique est toujours présent.

En augmentant la proportion de CaH_2, pourvu que la température soit suffisante pour que la réduction soit totale, $CaSi_2$ apparaît dans le produit au détriment du Si. Ainsi à 950°, pour un rapport CaH_2/SiO_2

$= 5/3$, le résidu après traitement à l'acide acétique 10 p. 100 est $CaSi_2$. Augmentant encore la proportion de CaH_2, $CaSi_2$ est lui-même remplacé dans le produit par CaSi (r. m. $CaH_2/SiO_2 > 3 < 4$). Avec un grand excès de CaH_2, on aboutit au siliciure bicalcique Ca_2Si ; mais la température ne doit pas dépasser 870° ; au-dessus, ce siliciure perd du calcium péritectiquement et donne le mono-siliciure CaSi.

D'après ces résultats, interviennent deux réactions :

1) $$2CaH_2 + SiO_2 \rightarrow 2CaO + Si + 2H_2.$$
2) $$xCaH_2 + ySi \rightarrow Ca_xSi_y + xH_2.$$

Nous avons été ainsi amené à étudier l'action du silicium sur l'hydrure de calcium.

La pression, créée par l'hydrogène libéré au cours de la réaction de l'hydrure de calcium sur le silicium, est différente de celle qui est due à la seule dissociation de l'hydrure. En présence du silicium, la réaction commence vers 500°, devient importante entre 600° et 700°, se termine dès 750° ; la dissociation de l'hydrure de calcium est faible au-dessous de 800°.

La proportion d'hydrure de calcium et de silicium dans le mélange initial ainsi que la température sont des facteurs essentiels. Le composé $CaSi_2$ se forme dès 800°, en partant des proportions stœchiométriques.

Si la quantité d'hydrure de calcium est en grand excès — au moins 4 atomes de calcium pour 1 atome de silicium —, le composé formé est Ca_2Si ; une proportion inférieure donne CaSi. Ces résultats s'accordent avec ceux de Louis et Franck ([15]).

Il ressort de cette étude que la deuxième réaction signalée :

$$xCaH_2 + ySi \rightarrow Ca_xSi_y + xH_2$$

a lieu dans le même intervalle de température que la première ; le siliciure formé dépendant du rapport mol. x/y.

Ces deux réactions n'expliquent pas la présence du silicate bicalcique dans le produit de réduction de la silice par l'hydrure de calcium. Ce silicate peut provenir soit de l'union directe des deux oxydes :

$$2CaO + SiO_2 \rightarrow 2CaO,SiO_2,$$

soit de l'oxydation de $CaSi_2$ par la silice ; cette oxydation s'effectue, comme nous le verrons plus loin, selon la réaction :

$$2CaSi_2 + 2SiO_2 \rightarrow 2CaO,SiO_2 + 5Si.$$

Réactions entre CaO et SiO_2 (*). — L'analyse quantitative de la chaux dans nos produits de réduction (tableau VI) indique qu'elle est

([15]) V. Louis, H. Franck, *Z. Anorg. Chem.*, 1939, **224**, 117.

(*) Les produits de réaction sont épuisés dans une solution alcoolique de chlorure d'ammonium. La perte de poids du produit ainsi traité détermine le taux de CaO libre.

en proportion nettement inférieure à la quantité théorique calculée d'après la réaction :

$$2CaH_2 + SiO_2 \rightarrow 2CaO + Si + 2H_2.$$

Tableau VI

R. m. $\frac{CaH_2}{SiO_2}$	Température °C	Durée	CaO calculée p. 100	CaO expt. p. 100
1	900	30′	44	19,2
1	900	1 heure	44	9,4
5/3	960	1 heure	59	34

Cette différence pourrait être due à la formation du silicate $2CaO.SiO_2$. L'étude de la réaction entre CaO et SiO_2 dans les mêmes limites de températures montre qu'elle est possible. Ainsi, à 800°, après 1 heure de chauffe, cette réaction est déjà appréciable ; le rendement en CaO combiné est de 53 p. 100. Il se forme principalement le silicate bicalcique.

Ainsi la présence de ce silicate dès 750°, dans nos produits de réaction, peut résulter en partie de l'union directe des deux oxydes qui le composent. De plus, sa prédominance ne doit pas étonner, car Jander ([16]) a montré que, quel que soit le rapport initial CaO/SiO_2 dans le mélange, il se forme toujours le premier par synthèse directe :

$$2CaO + SiO_2 \rightarrow 2CaO,SiO_2.$$

Les autres silicates dérivent de celui-là lorsqu'on fait varier la température et les proportions des corps en jeu.

En conclusion, la réduction de la silice par CaH_2 comprend plusieurs réactions :

— réduction de SiO_2 par CaH_2,
— formation des siliciures de calcium,
— formation du silicate bicalcique à partir des oxydes,
— réduction de SiO_2 par les siliciures de calcium.

Le rapport moléculaire CaH_2/SiO_2 est un facteur déterminant pour

([16]) W. Jander, E. Hoffmann, *Z. Anorg. Chem.*, 1934, 218, 211-223.

la composition du produit final. Partant d'un rapport moléculaire convenable, nous pouvons obtenir soit du Si, soit les différents siliciures $CaSi_2$, CaSi, Ca_2Si.

CHAPITRE IV

Réactions entre les siliciures de calcium et la silice.

Les binaires du calcium formés au cours de la réduction de SiO_2 par CaH_2 réagissent sur la silice. Nous avons cherché à mettre en évidence leur caractère réducteur et à expliquer ainsi leur rôle dans la réaction globale.

A cet effet l'étude thermogravimétrique de l'oxydation par l'oxygène libre a été entreprise tout d'abord car les siliciures se comportent de la même façon avec l'oxygène libre ou lié. Une analyse radiocristallographique l'a complétée, ce qui permet de suivre en détail l'évolution de la réaction.

$CaSi_2$.

a) ***Oxydation par l'oxygène libre.*** — L'augmentation du poids de

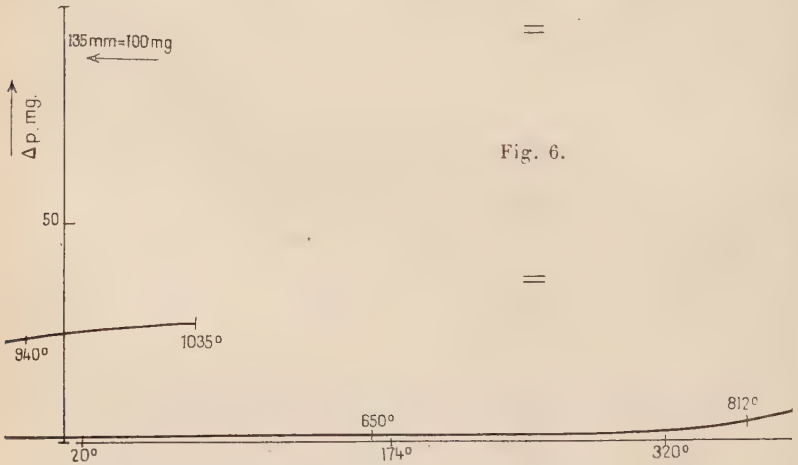


Fig. 6.

$CaSi_2$ en fonction de la température, représentée par la courbe de la figure 6, commence vers 740°, devient rapide dès 830° et se ralentit à 900°.

Le produit obtenu jusqu'à 1 000° est un mélange de silicium et de silicate bicalcique $2CaO,SiO_2$ (β), planche I (*b*).

Aucun intermédiaire n'apparaît au cours de l'oxydation. Le rapport moléculaire $O_2/CaSi_2$ trouvé est 0,95.

L'oxydation de $CaSi_2$ à 650° indique une augmentation de poids. L'analyse R. X. révèle déjà la présence du silicium et du silicate, mais au bout de 6 heures l'oxydation n'est pas encore totale.

$CaSi_2$ s'oxyde donc directement en silicate ; une oxydation totale nécessite une molécule d'oxygène par molécule de $CaSi_2$, et 3 atomes de Si sur 4 sont mis en liberté, suivant la réaction :

$$2CaSi_2 + 2O_2 \rightarrow 2CaO, SiO_2 + 3Si. \qquad (1)$$

b) ***Oxydation par*** SiO_2. — En supposant que $CaSi_2$ est oxydé par la silice de la même façon que par l'oxygène libre, on a :

$$2CaSi_2 + 2SiO_2 \rightarrow 2CaO,SiO_2 + 5Si. \qquad (2)$$

Comme le silicate bicalcique est totalement soluble dans l'acide acétique 10 p. 100, cette réaction peut être suivie quantitativement. Le rapport du poids final après traitement à l'acide acétique au poids initial $\left(\frac{mf}{mi}\right)$ détermine le degré de réduction. Il diminue de 1 à 0,448 pour une réduction totale.

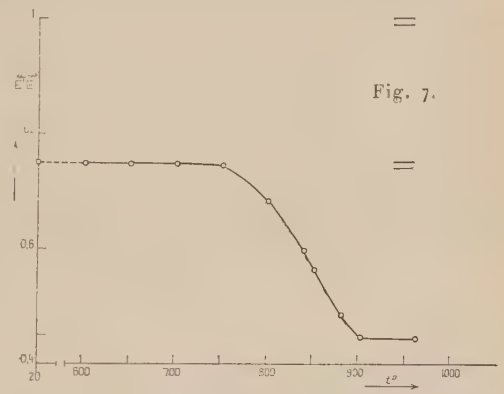


Fig. 7.

La courbe de la figure 7 indique que jusqu'à 750°, ce rapport est constant et égal à 0,75. La diminution du rapport de 1 à 0,75 provient de la dissolution partielle de $CaSi_2$ dans l'acide acétique, ce qui a été confirmé par un essai à blanc.

Au-dessus de cette température, le rapport $\frac{mf}{mi}$ diminue progressivement pour atteindre sa valeur minima dès 900°. Il est égal à 0,448 — ce qui correspond effectivement à la mise en liberté de 5 atomes de Si et confirme la validité de la réaction (2).

L'analyse radiocristallographique (tableau VII), en accord avec les résultats chimiques, indique que $CaSi_2$ n'a pas d'action sur SiO_2 jusqu'à 750°. Au-dessus de 800°, le produit est un mélange de silicate

bicalcique $2CaO,SiO_2$ et de Si. Ce dernier reste seul après traitement à l'acide acétique, planche 2 (*a*).

Tableau VII

$CaSi_2 + SiO_2$.

Température °C	Traitement produit	Phases
700	direct	$CaSi_2$ F
800	direct	$CaSi_2$ m ; Si F ; $2CaO,SiO_2$ (β) f
960	direct	$2CaO,SiO_2$ (β) f+ ; Si TF
960	après épuisement acide acétique	Si TF

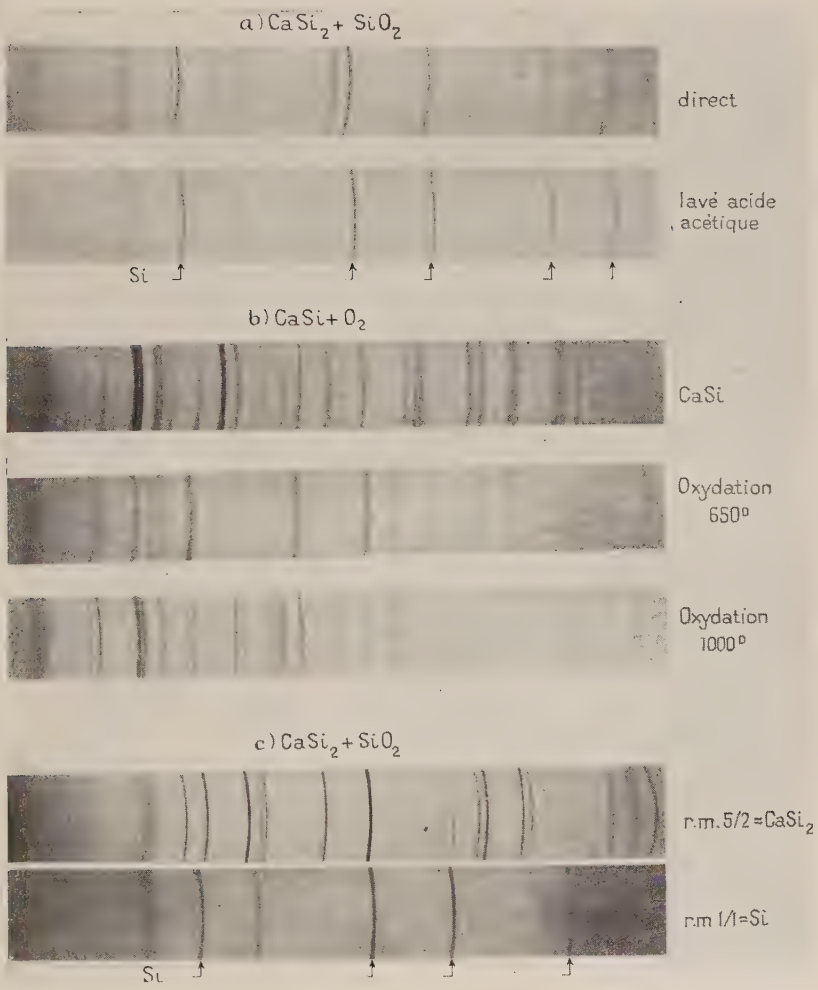
Il en résulte deux faits importants :

1) L'oxydation de $CaSi_2$ par l'oxygène libre ou combiné comme SiO_2 s'effectue de la même manière. Il se forme du silicate bicalcique $2CaO,SiO_2$ et du Si libre.

2) Cette propriété s'ajoutant au caractère réducteur du $CaSi_2$ revêt un intérêt tout particulier; elle permet de réduire la silice à une température relativement basse (900°) et de récupérer 5 atomes de Si sur 6, soit un rendement en silicium de 83,5 p. 100. Le silicium ainsi préparé est une poudre fine, brune, de grande pureté.

CaSi.

a) ***Oxydation par l'oxygène libre.*** — La courbe (fig. 8) représente la variation de poids de CaSi en fonction de la température. L'augmentation de poids indiquée commence dès 500°, se ralentit vers 740° et reprend au delà de 800°. Ceci révèle deux stades dans l'oxydation de CaSi. L'analyse radiocristallographique (tableau VIII) et planche 2 (*b*) le confirme.


a) $CaSi_2 + SiO_2$
direct
lavé acide acétique
Si
b) $CaSi + O_2$
CaSi
Oxydation 650°
Oxydation 1000°
c) $CaSi_2 + SiO_2$
r.m. 5/2 = $CaSi_2$
r.m 1/1 = Si
Si

Jusqu'à 650°, 3 phases coexistent : $CaO,CaSi_2$ et Si en faible quantité. Dans le produit chauffé à 1 000°, le silicate bicalcique $2CaO,SiO_2$ remplace $CaSi_2$; il y a aussi du silicium en forte phase.

Tableau VIII

CaSi + O_2.

Exp.	T °C	Phases	R. m. O_2/CaSi	
			Exp.	Calc.
1	650	CaO ; $CaSi_2$; Si	0,41	0,25 ou 0,50
2	1 000	$2CaO,SiO_2$ (β) ; Si, CaO	0,74	0,75

CaSi s'oxyde donc en conduisant à $CaSi_2$, lequel s'oxyde au-dessus de 740° en formant le silicate bicalcique avec libération de Si suivant

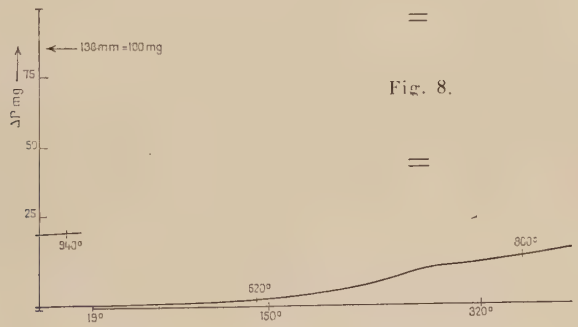


Fig. 8.

la réaction identifiée précédemment. La première réaction est totale avant que la seconde intervienne.

$$a) \quad 4CaSi + O_2 \rightarrow 2CaSi_2 + 2CaO$$
$$b) \quad 2CaSi_2 + 2O_2 \rightarrow 2CaO, SiO_2 + 3Si$$
$$\overline{4CaSi + 3O_2 \rightarrow 2CaO, SiO_2 + 2CaO + 3Si.} \qquad (3)$$

Le rapport moléculaire (O_2 CaSi) du produit oxydé à 1 000° est de 0,74 au lieu de 0,75 théorique, correspondant à la réaction globale envisagée ; soit pratiquement quantitative. 4 molécules de CaSi nécessitent donc 3 molécules d'oxygène pour une oxydation totale.

La formation de $CaSi_2$ ne se fait pas directement ; elle nécessite la mise en liberté du silicium qui se combine avec CaSi non oxydé. La présence de silicium libre à 650°, ainsi que le nombre trouvé pour le rapport moléculaire $O_2/CaSi$ le confirment.

a) $2CaSi + O_2 \rightarrow 2CaO + 2Si$

b) $2CaSi + 2Si \rightarrow 2CaSi_2$

$$4CaSi + O_2 \rightarrow 2CaO + 2CaSi_2. \qquad (4)$$

b) ***Oxydation par*** SiO_2. — Si le processus est le même qu'avec l'oxygène, deux réactions interviennent :

$$2CaSi + SiO_2 \rightarrow 2CaO + 3Si$$
$$3CaSi + 3Si \rightarrow 3CaSi_2$$

soit au total :

$$5CaSi + SiO_2 \rightarrow 2CaO + 3CaSi_2. \qquad (5)$$

CaO peut être quantitativement éliminé par dissolution dans une solution alcoolique de NH_4Cl, les autres corps ne réagissant pas avec ce

Tableau IX

Rapport moléculaire $CaSi/SiO_2 = 5/1$, *durée* $=$ *1 heure.*

Température °C	Δm p. 100	Analyse radiocristallographique	
		Traitement	Phases
600	3	direct	CaSi F ; $CaSi_2$ tf ; CaO tf
700	8		
750	11	lavé NH_4Cl	CaSi f ; $CaSi_2$ F ; Si tf ; $2CaO,SiO_2$ tf
800	17	direct	CaSi f ; $CaSi_2$ F ; CaO f+ ; $2CaO,SiO_2$ f ; Si f
850	19,5		
900	19,5		

solvant, le degré de réduction peut être calculé d'après la perte de poids Δm : celle-ci est de 28 p. 100 pour une réduction totale.

Les expériences ont été menées en fonction de la température et du temps. Les résultats sont rassemblés dans le tableau IX.

La perte de poids p. 100 (Δ mg) en fonction de la température commence dès 600° et augmente progressivement pour devenir constante dès 850°. Cette perte maximum n'est atteinte qu'au bout de 2 heures à 750°. Elle est de 19 p. 100, donc inférieure à celle calculée d'après la réaction (5), c'est-à-dire 28 p. 100.

L'analyse radiocristallographique du produit (tableau IX) montre, qu'à partir de 600°, CaO et $CaSi_2$ sont présents ; ces deux phases augmentent en fonction de la température. Dès 750° apparaît le silicate bicalcique $2CaO,SiO_2$, ainsi que Si en faible quantité. CaSi reste dans le produit dans tout l'intervalle de températures.

Deux conclusions se dégagent ainsi :

1) L'oxydation de CaSi par SiO_2 est analogue à celle que donne l'oxygène libre ; dans les deux cas, elle se fait par l'intermédiaire de $CaSi_2$.

2) La présence du silicate bicalcique résulte soit de l'oxydation de $CaSi_2$, soit de l'union directe des oxydes, soit de l'ensemble de ces deux réactions. Sa formation explique la présence de CaSi non utilisé, ainsi que la déficience en CaO.

Nous avons poursuivi cette étude en variant la proportion du mélange initial, afin de préciser l'influence de ce facteur sur l'évolution des réactions. Une analyse du siliciure en présence du silicate basée sur la méthode décrite par Preiss ([17]) a été mise au point au préalable. Elle utilise la chloruration sélective du siliciure à 200° par le chlore. Il se forme $CaCl_2$ et $SiCl_4$. La quantité de siliciure est déterminée par dosage volumétrique du calcium après dissolution du $CaCl_2$ dans l'alcool à 95°.

La quantité de silicate bicalcique dans le résidu est déterminée par dosage du calcium après attaque dans l'acide chlorhydrique.

Le tableau X suivant groupe les résultats obtenus :

Tableau X

R. m. $CaSi/SiO_2$	CaSi p. 100	$CaSi_2$ p. 100	Si p. 100	CaO p. 100	$2CaO, SiO_2$ p. 100	SiO_2 p. 100	Couleur produit final
5/1	9	42	15	19	14	—	gris
5/2	—	55	—	13,6	27	—	gris
5/4	4 (?)	1	32,7	12	32,2	13,5	brun
5/5	—	—	32,7	11,7	49,5	6,1	brun

([17]) H. Preiss, *Festschr.* Paul Schlapfer, 1950, 125-127.

On constate que la variation du rapport moléculaire $CaSi/SiO_2$, dans le mélange initial, est un facteur déterminant pour la composition qualitative et quantitative du produit final. En effet, quand la proportion de silice croît de 1 à 5 molécules pour 5 molécules de CaSi :

1) *La quantité de* CaO *dans le produit final décroît de 19 p. 100 à 12 p. 100 environ ;* par contre, le silicate bicalcique $2CaO,SiO_2$ croît de 14 p. 100 à 49 p. 100.

2) $CaSi_2$ *croît :* le taux passe de 42 p. 100 pour le rapport moléculaire $CaSi/SiO_2 = 5/1$ à 55 p. 100 pour le rapport moléculaire $CaSi/SiO_2 = 5/2$. Il décroît ensuite rapidement. Le produit du mélange 5/4 ne contient qu'environ 1 p. 100. Pour le rapport moléculaire 1, on ne trouve pas de $CaSi_2$.

3) *Le* Si *qui compte pour 15 p. 100, quand le rapport moléculaire est de 5/1, disparaît quand le rapport moléculaire est de 5/2.* Il croît ensuite pour atteindre une limite de l'ordre de 33 p. 100.

L'analyse radiocristallographique, planche 2 (*c*) confirme qualitativement les résultats précisés ci-dessus. Notons en particulier que la phase de $CaSi_2$ forte pour les rapports moléculaires 5/1 et 5/2 devient très faible pour le rapport moléculaire 5/4. Le silicium au contraire qui est en phase intense pour le rapport moléculaire 5/1, disparaît pour le rapport moléculaire 5/2 et apparaît en phase intense pour le rapport moléculaire 5/4.

En conclusion, les réactions entre CaSi et SiO_2 sont assez complexes. En plus de la réduction même : $2CaSi + SiO_2 \rightarrow 2CaO + 3Si$, peuvent intervenir trois autres réactions dans les mêmes limites de température :

$$CaSi + Si \rightarrow CaSi_2$$
$$2CaSi_2 + 2SiO_2 \rightarrow 2CaO,SiO_2 + 5Si$$
$$2CaO + SiO_2 \rightarrow 2CaO,SiO_2.$$

De plus cette dernière réaction n'est pas totale dans nos conditions expérimentales. La présence de CaO et SiO_2 libre dans le produit de réaction des mélanges $CaSi/SiO_2$ 5/4 et 5/5 le démontre.

Pour obtenir du silicium dans le produit final, un excès de silice est nécessaire. 4 molécules de silice pour 5 molécules de CaSi ; une proportion inférieure donne soit le siliciure $CaSi_2$, soit un mélange de siliciure et de silicium.

Le rendement en silicium pour le rapport 5/4 est de 75 p. 100. Il est donc inférieur à celui qui est obtenu en réduisant la silice par $CaSi_2$ (83 p. 100). Nous pensons que cela tient à la formation dans le premier cas de CaO, qui se combinant avec SiO_2, soustrait celui-ci à la réduction.

CHAPITRE V

Préparation des siliciures de titane.

Nous avons montré que l'oxydation des siliciures de calcium par l'oxygène libre ou lié comme oxyde s'accompagne d'une mise en liberté de silicium. La présence de ce silicium s'ajoutant au caractère réducteur des siliciures nous a incité à préparer directement les siliciures de titane en faisant réagir les siliciures de calcium sur l'oxyde de titane.

Il y a, en réalité, deux séries de réactions à considérer :

1° Réduction de l'oxyde de titane par les siliciures de calcium.
2° Formation des siliciures de titane à partir du titane et du silicium.

Il fallait d'abord étudier cette dernière réaction.

Préparation des siliciures de titane. — Le diagramme thermique du système Ti-Si, établi en 1952 par Hansen, Kessler et Mc Pherson ([18]), révèle l'existence de trois siliciures de titane : $TiSi_2$, TiSi et Ti_5Si_3. De ces trois composés, l'identification cristallographique n'a été faite que pour $TiSi_2$ et Ti_5Si_3. Le premier a une maille orthorhombique ([19]) de paramètres :

$$a = 8{,}23\ \text{Å}; \qquad b = 4{,}77\ \text{Å}; \qquad c = 8{,}52\ \text{Å}.$$

Ti_5Si_3 serait hexagonal d'après Pietrokowsky et Duwez ([20]) avec :

$$a = 7{,}465 \pm 0{,}002\ \text{Å}; \qquad c = 5{,}162 \pm 0{,}002\ \text{Å} \qquad \text{et} \qquad c/a = 0{,}692.$$

Quant à la préparation de ces siliciures, retenons surtout la méthode d'Alexander ([21]). Cet auteur indique la formation de $TiSi_2$, TiSi et Ti_2Si par chauffage à 800°-900° des mélanges TiH_2 et de silicium comprimé en pastilles. Quoique l'existence de ce dernier corps soit peu probable, la méthode est avantageuse, car elle permet d'employer des proportions stœchiométriques et de travailler en atmosphère réductrice (grâce à l'hydrogène dégagé), ce qui est très commode étant donné la facilité avec laquelle le titane s'oxyde.

L'identification des produits de réaction dans ce travail a été faite principalement par analyse radiocristallographique. Seule la détermination quantitative de $TiSi_2$ était possible, vu la difficulté de séparer TiSi ou Ti_5Si_3 dans leur mélange avec Ti.

([18]) M. Hansen, H. Kessler, D. Mc Pherson, *Trans. A. S. M.*, 1952, **44**, 518.
([19]) F. Laves, H. Wallbaum *Z. Krist.*, 1939, **101**, 78-93.
([20]) P. Pietrokowsky, P. Duwez, *J. Metals*, 1951, 3 trans, 772-773.
([21]) P. Alexander, *Metals et Alloys*, 1938, **9**, 179-181.

La séparation de $TiSi_2$ des autres siliciures ou du titane est basée sur leur solubilisation par l'acide sulfurique dilué après fusion au sulfate acide de potassium.

Allure générale de la réaction. — La courbe (1) de la figure 9 représente, en fonction de la température, la pression créée par le dégagement d'hydrogène provenant de la dissociation de l'hydrure de titane. La courbe (2) de cette figure représente celle qui est produite en présence de Si. Les deux courbes ont même allure jusqu'à 600° ; au-dessus, la pression d'hydrogène en présence de silicium est plus importante ; cette différence s'accentue jusqu'à 800°, indiquant que la réaction :

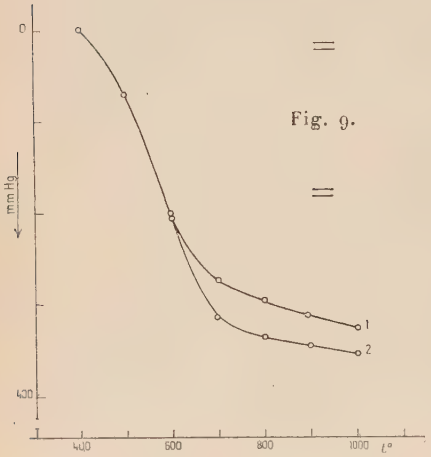


Fig. 9.

$$x\mathrm{TiH_2} + y\mathrm{Si} \rightarrow \mathrm{Ti}x\mathrm{Si}y + x\mathrm{H_2}$$

a lieu.

De plus, nous pouvons déduire de ces courbes d'équilibres que l'hydrure de titane commence à se dissocier avant que le siliciure ne se forme.

La nature du produit final dépend à la fois des proportions relatives de TiH_2/Si mises en jeu et de la température.

Influence du rapport atomique Ti/Si. — Le mélange homogène des corps pris en proportions stœchiométriques correspondant aux divers siliciures est comprimé sous 10 tonnes : cm^2 et chauffé à 1 200°.

Les résultats de l'analyse radiocristallographique des produits sont rassemblés dans le tableau suivant.

Tableau XI

R. at. Ti/Si	Température °C	Phases		
1/2	1 200	—	—	$TiSi_2$ F
1	1 250	Ti_5Si_3 TF	Xm	$TiSi_2$ tf
5/3	1 200	Ti_5Si_3 TF		

On met ainsi en évidence, en plus de Ti_5Si_3 et $TiSi_2$, une nouvelle phase inconnue que nous appellerons X.

Etude en fonction de la température. — Nous avons étudié la formation des siliciures pour les proportions Ti/Si = 1/2 ; 1 ; 5/3 et pour une durée de chauffe de 90 minutes.

Rapport atomique Ti/Si = 1/2. — La courbe (fig. 10) représente le rendement en $TiSi_2$ en fonction de la température. La réaction commence au-dessus de 600° ; la vitesse de formation de $TiSi_2$ lente jusqu'à 900° (18,5 p. 100) croît rapidement entre 1 000° et 1 100°, le rendement passe de 40 p. 100 à 75 p. 100 respectivement.

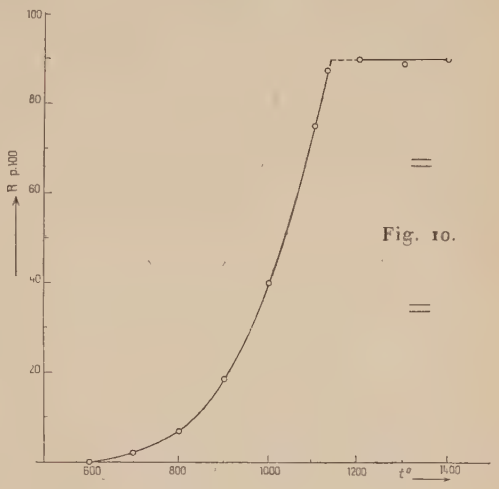


Fig. 10.

La réaction est totale dès 1 150°, le rendement obtenu est alors de 90 p. 100. Il est probable que $TiSi_2$ est légèrement attaqué par $KHSO_4$ fondu, car d'après l'analyse cristallographique, dont les résultats sont résumés dans le tableau XII ci-dessus, le rendement serait supérieur à 90 p. 100.

Tableau XII

Température °C	Phases				
700	Si TF	Ti F	Ti_5Si_3 tf	—	—
800	Si TF	Ti F	Ti_5Si_3 m	X tf	$TiSi_2$ f
1 000	Si TF	—	Ti_5Si_3 F	X tf	$TiSi_2$ F–
1 200	—	—	—	—	$TiSi_2$ TF
1 400	—	—	—	—	$TiSi_2$ TF

Les résultats de l'analyse cristallographique sont en accord avec ceux de l'analyse chimique. La formation de siliciure commence déjà à

700° avec formation de Ti_5Si_3 ; de 800° à 1 000° apparaissent $TiSi_2$, ainsi que les raies caractéristiques de la phase X, mais Ti_5Si_3 subsiste encore. A partir de 1 200°, le produit obtenu est le siliciure $TiSi_2$ pur.

Rapport atomique Ti/Si = 5/3. — Le produit de réaction est gris et friable.

Tableau XIII

Température °C	Phases			
700	Ti_5Si_3 tf	Ti F	Si F	—
1 100	Ti_5Si_3 F	Ti f	—	X f
1 200	Ti_5Si_3 TF	—	—	—
1 300	Ti_5Si_3 TF	—	—	—

Les résultats (tableau XIII), indiquent que la formation de Ti_5Si_3 commence dès 700°, reste partielle jusqu'à 1 200°. On a une seule phase forte : Ti_5Si_3, au delà.

Notons la présence de la phase inconnue dans le produit de réaction à 1 100°.

Rapport atomique Ti/Si = 1. — Hansen, Kessler et Mc Pherson ([18]), établissant le diagramme thermique Ti-Si, indiquent la formation par réaction péritectique d'une phase nouvelle présente dans tous les alliages fondus contenant de 28 p. 100 à 43 p. 100 de silicium. La composition la plus probable de cette phase serait TiSi. Toutefois, l'analyse des produits obtenus dans cet intervalle de composition révèle, outre la phase TiSi, la présence simultanée de Ti_5Si_3 et de $TiSi_2$. Ces auteurs n'ont pu obtenir le composé TiSi pur malgré la diversité de leurs essais : synthèse de TiSi à partir de ses éléments, frittage des alliages fondus et pulvérisés, traitements prolongés à chaud afin de favoriser la diffusion.

Nous avons essayé de préparer TiSi à plus basse température par différentes méthodes : réaction thermique entre l'hydrure de titane et le silicium mélangés en proportions nécessaires pour former TiSi, chauffage d'une part de Ti_5Si_3 et de silicium, d'autre part de $TiSi_2$ et de titane.

Le tableau XIV ci-dessous groupe les résultats obtenus :

TABLEAU XIV

Méthode	Température °C	Phases		
$TiH_2 + Si$	1 250	Ti_5Si_3 TF	X m	$TiSi_2$ f
$Ti_5Si_3 + 2Si$	1 200 1 450	Ti_5Si_3 F Ti_5Si_3 TF	X m+ X f+	$TiSi_2$ f+ $TiSi_2$ f+
$TiSi_2 + Ti$	1 200	Ti_5Si_3 F	X m+	$TiSi_2$ f+

Par là, on voit que :
A 1 250° le titane et le silicium libres sont absents.

TABLEAU XV

Raies TiSi d'après Hansen, Kessler et Mc Pherson (18)		Raies de la phase X	
d	I	*d*	I
2,906	tf	2,92	tf
2,716	tf		
2,66	f+	2,675	m
2,409	m+	2,425	m+
2,316	f+	2,33	m
2,172	m	2,187	f+
1,983	f	1,996	f−
1,950	m	1,955	m
1,842	ttf	—	—
1,805	m	1,815	m−
1,736	tf	—	—
1,690	ttf	—	—
1,607	tf	—	—
1,575	ttf	—	—
1,542	f+	1,56	f
1,517	f−	—	—
1,428	m	1,432	f+
1,399	tf	—	—
1,318	f−	1,324	f
1,266	ttf	—	—
1,176	f+	1,179	f+
1,160	tf	—	—
1,132	ttf	—	—
1,037	ft	—	—

Indépendamment de la méthode utilisée, ou de la température de l'expérience, 3 phases coexistent toujours : Ti_5Si_3, $TiSi_2$ et X.

A la même température, l'intensité relative de ces trois phases reste

sensiblement la même selon que l'on opère par l'une ou l'autre de ces méthodes.

Ainsi, il ne paraît pas possible d'obtenir à l'état pur la phase nouvelle. Une dissociation de cette phase en Ti_5Si_3 et $TiSi_2$ semble en être la cause.

Les raies caractéristiques de la phase X sont identiques à celles attribuées à TiSi par Hansen, Kessler et Mc Pherson ([18]) (tableau XV).

La phase X correspond donc probablement à TiSi ; nous ne pouvons cependant l'affirmer car il est impossible de l'isoler à l'état pur et de déterminer sa composition.

En conclusion, la formation des siliciures de titane dépend du rapport atomique Ti/Si et de la température. Quel que soit ce rapport, Ti_5Si_3 se forme le premier, dès 700°.

Pour Ti/Si = 1/2, $TiSi_2$ apparaît à partir de 800° ; Ti_5Si_3 diminue progressivement par accroissement de la température pour disparaître à 1 200°, à partir de cette température on obtient $TiSi_2$ pur.

Pour Ti/Si = 5/3, la formation de Ti_5Si_3 croît avec la température ; elle est totale à 1 200°.

Pour Ti/Si = 1, une phase nouvelle, probablement TiSi, s'ajoute à Ti_5Si_3 et $TiSi_2$.

CHAPITRE VI

Réduction de TiO_2 par les siliciures de calcium.

L'étude des réactions particulières a été menée en modifiant deux variables : température et rapport moléculaire.

a) $CaSi_2$. — D'après les résultats de la réduction de TiO_2 par $CaSi_2$, rassemblés dans le tableau XVI :

Tableau XVI

Exp.	T °C	R. m. $\frac{CaSi_2}{TiO_2}$	Phases
1	700	> 1	$CaSi_2$; TiO_2 (Si et Ti faible)
2 dir. ins. acide acét.	900	> 1	$TiSi_2$; Ti_5Si_3 ; Si ; $2CaO,SiO_2$; $CaSi_2$; $TiSi_2$; Ti_5Si_3 ; Si ; $CaSi_2$
3 ins. acide acét.	900	< 1	TiO_2 ; Ti_5Si_3 ; Si

nous voyons que :

— à 700°, la réduction de TiO_2 par $CaSi_2$ est encore très peu avancée ;

— à 900°, la composition du produit final dépend des proportions relatives des constituants dans le mélange initial. Ainsi :

Pour le r. m. $\frac{CaSi_2}{TiO_2} \geqslant 1$, il reste un excédent de $CaSi_2$.

Pour le r. m. $\frac{CaSi_2}{TiO_2} < 1$, il subsiste de l'oxyde de titane non réduit.

D'autre part, le produit contient soit un mélange de siliciures de titane et de silicium (expérience 2), soit Ti_5Si_3 et Si (expérience 3).

L'analyse du produit non lavé à l'acide acétique révèle la présence du silicate bicalcique.

Ainsi la réaction envisagée :

$$2CaSi_2 + 2TiO_2 \rightarrow 2CaO, SiO_2 + 3Si + 2Ti$$

est bien confirmée ; elle explique aussi l'impossibilité d'obtenir un seul siliciure de titane, en partant de $CaSi_2$.

b) **CaSi**. — Les résultats obtenus (tableau XVII) confirment la réduction de TiO_2 en deux stades.

Tableau XVII

Exp.	T °C	R. m. $\frac{CaSi}{TiO_2}$	Phases
1 dir.	700	4/1	$CaSi_2$; Ti ; Si ; CaO ; TiO_2,CaO ; SiO_2
2 dir.	900	4/1	$CaSi_2$; Ti ; Si ; CaO ; $2CaO,SiO_2$; traces Ti_5Si_3
3 dir.	1 250	4/3	CaO ; Ti_5Si_3 ; $2CaO,SiO_2$;
dir.	1 250		Ti_5Si_3 ; Si faible

Ainsi pour le r. m. $CaSi/TiO_2 = 4/1$, à 700°, la présence de Ti et Si libres indique qu'une réaction a déjà lieu à cette température. Notons d'une part l'absence du silicate bicalcique et d'autre part la formation du titanate de calcium.

La présence du siliciure $CaSi_2$ et de la chaux dans nos produits résulte de la réaction :

$$4CaSi + TiO_2 \rightarrow 2CaSi_2 + 2CaO + Ti.$$

Toutefois, la présence de silicium libre implique la formation indirecte de $CaSi_2$, soit :

$$a) \quad 2\ aSi + TiO_2 \rightarrow 2CaO + Ti + 2Si,$$
$$b) \quad 2CaSi + 2Si \rightarrow 2CaSi_2.$$

Dès 900°, le produit non traité à l'acide acétique contient le silicate $2CaO,SiO_2$, et cela indépendamment du rapport moléculaire $CaSi/TiO_2$ utilisé.

Nous constatons cependant la présence de $CaSi_2$ non utilisé quand le rapport moléculaire du mélange initial est de 4/1. Tel n'est pas le cas quand ce rapport décroît à 4/3 ; ainsi, en présence d'un excès de TiO_2 non réduit par CaSi, nous avons la réaction complémentaire :

$$2CaSi_2 + 2TiO_2 \rightarrow 2CaO, SiO_2 + 3Si + 2Ti.$$

Soit au total :

$$4CaSi + 3TiO_2 \rightarrow 2CaO, SiO_2 + 2CaO + 3Si + 3Ti.$$

Ca_2Si. — La réduction de TiO_2 par Ca_2Si est qualitativement analogue à sa réduction par CaSi. Elle se fait en deux stades par l'intermédiaire de $CaSi_2$ (tableau XVIII).

TABLEAU XVIII

Exp.	T °C	R. m. $\frac{Ca_2Si}{TiO_2}$	Phases
1 ins.	900	4/3	$CaSi_2$; Ti ; Si (faible)
2 air.	900	4/5	CaO ; Si ; Ti ; Ti_5Si_3 ; $2CaO,SiO_2$
3 ins.	1 200	4/5	Ti_5Si_3

Les réactions qui interviennent sont :

$$(1) \quad \left\{ \begin{array}{l} 4Ca_2Si + 3TiO_2 \\ \quad \rightarrow 2CaSi_2 + 6CaO + 3Ti \end{array} \right. \left\{ \begin{array}{l} a)\ 3Ca_2Si + 3TiO_2 \rightarrow 6CaO + 3Ti + 3Si \\ b)\ \quad Ca_2Si + 3Si \rightarrow 2CaSi_2. \end{array} \right.$$

$$(2) \quad 2CaSi_2 + 2TiO_2 \rightarrow 2CaO, SiO_2 + 3Si + 2Ti.$$

Soit au total :

$$(3) \quad 4Ca_2Si + 5TiO_2 \rightarrow 6CaO + 2CaO, SiO_2 + 5Ti + 3Si.$$

Nous voyons, d'après la réaction (3), que titane et silicium sont libé-

rés en proportions aptes à former le siliciure de titane Ti_5Si_3. En effet, le produit de l'expérience 3 (tableau XVIII), après élimination de CaO et du silicate bicalcique par traitement à l'acide acétique, est le siliciure Ti_5Si_3 pur.

Remarquons que pour le r. m. $Ca_2Si/TiO_2 = 4/3$ le produit à 900° contient du $CaSi_2$ non réagi, mais qu'en augmentant la proportion de TiO_2 dans le mélange initial (r. m. = 4/5), le produit ne contient ni $CaSi_2$ ni TiO_2.

Ceci confirme bien la validité des réactions envisagées.

La présence de titane et silicium libres dans le produit de réaction à 900° indique que la formation des siliciures n'est pas complète à cette température. En revanche, l'analyse du produit à 1 200°, après épuisement à l'acide acétique, ne révèle qu'une seule phase : Ti_5Si_3. Ainsi donc la température finale minima est celle qui est nécessaire pour la formation des siliciures de titane.

En résumé :

1) La réduction de l'oxyde de titane par les siliciures de calcium est possible. Cette réduction a lieu dans le même intervalle de température que l'oxydation des siliciures par l'oxygène libre.

2) Les siliciures se comportent avec l'oxyde de titane de la même façon qu'avec l'oxygène libre : oxydation directe du siliciure $CaSi_2$ en silicate bicalcique $2CaO,SiO_2$; oxydation en deux stades des siliciures CaSi et Ca_2Si en passant par l'intermédiaire de $CaSi_2$.

3) La réduction de TiO_2 par les siliciures de calcium donne finalement Si et Ti dont les proportions varient suivant le réducteur employé. Pour 3 atomes de Si, on obtient respectivement 2, 3 et 5 atomes de titane selon qu'on réduit par $CaSi_2$, CaSi ou Ca_2Si.

4) Ce n'est qu'à partir de Ca_2Si, et dès 1 200°, que nous pouvons obtenir un siliciure de titane pur : Ti_5Si_3.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

1. L'étude de la réaction du bioxyde de titane par l'hydrure de calcium établit la possibilité d'obtenir du titane très pur. Ainsi un mélange maintenu pendant 15 minutes à 900°, puis refroidi sous vide donne, après lessivage dans l'acide acétique, une poudre grise, très fine, qui titre 99,5 p. 100 Ti.

La formation de l'hydrure dépend essentiellement de trois facteurs : la température, la pureté des produits et le traitement antérieur du métal.

Ainsi l'absorption de l'hydrogène libéré par dissociation de l'hydrure de calcium, par le titane fraîchement réduit, atteint une limite maxima correspondant à TiH_2.

L'analyse radiocristallographique donne les résultats suivants :

Jusqu'à $TiH_{0,46}$, s'étend un domaine de solution solide homogène. Les paramètres de la maille hexagonale du titane α varient peu. Entre $TiH_{0,46}$ et TiH se situe le domaine biphasé. A partir de TiH, la maille cubique à faces centrées de l'hydrure de titane croît régulièrement avec augmentation de la teneur en hydrogène. Pour la composition limite TiH_2, elle est : $a = 4{,}445$ Å.

2. La réduction de la silice par l'hydrure de calcium est complexe ; outre la formation de silicium, plusieurs réactions se superposent :

— Interaction entre le silicium et l'hydrure de calcium pour former les siliciures de calcium.

— Formation du silicate bicalcique $2CaO, SiO_2$, réfractaire à la réduction, à partir de ses oxydes et par action des siliciures de calcium sur la silice.

Le rapport moléculaire CaH_2/SiO_2 est le facteur déterminant pour la nature et la composition du produit final ; pour un r. m. $CaH_2/SiO_2 = 1$, on obtient du silicium ; par augmentation progressive de la proportion d'hydrure, on aboutit respectivement aux siliciures $CaSi_2$; CaSi ; Ca_2Si.

Les siliciures de calcium fixent l'oxygène libre en donnant le silicate bicalcique et le silicium libre. $CaSi_2$ s'oxyde directement :

$$2CaSi_2 + 2O_2 \rightarrow 2CaO, SiO_2 + 3Si$$

alors que CaSi et Ca_2Si passent au silicate par l'intermédiaire de $CaSi_2$:

$$4CaSi + O_2 \rightarrow 2CaSi_2 + 2CaO$$
$$4Ca_2Si + 3O_2 \rightarrow 2CaSi_2 + 6CaO.$$

Ces siliciures fixent l'oxygène combiné de la même façon. Cette propriété, s'ajoutant au caractère réducteur de ces corps, leur donne un intérêt tout particulier. Ainsi $CaSi_2$ réduit la silice à une température basse (950°). On obtient un silicium de grande pureté.

3. Les propriétés chimiques signalées des siliciures de calcium suggèrent leur utilisation pour la préparation des binaires métalliques du silicium. Appliquée à la réduction de l'oxyde de titane, les trois siliciures se différencient comme pour la fixation de l'oxygène libre. $CaSi_2$ réduit TiO_2 directement ; CaSi et Ca_2Si le réduisent en deux stades par l'intermédiaire de $CaSi_2$.

La réduction de TiO_2 donne finalement Si et Ti. Pour 3 atomes de silicium on a 2, 3 ou 5 atomes de titane selon qu'on réduit par $CaSi_2$, CaSi ou Ca_2Si. Ces deux éléments s'unissent pour former trois binaires : Ti_5Si_3 ; TiSi et $TiSi_2$. Avec $CaSi_2$ et CaSi, le silicium libre est toujours présent dans le produit final ; en revanche, utilisant Ca_2Si dans le r. m. $Ca_2Si/TiO_2 = 4/5$ nous avons obtenu à 1 200° le siliciure Ti_5Si_3 à l'état pur.

Nous avons étudié séparément les conditions de formation des sili-

ciures de titane. Elle dépend du rapport atomique Ti/Si et de la température.

Quel que soit ce rapport, Ti_5Si_3 se forme le premier, et dès 700°.

Pour Ti/Si = 1/2, $TiSi_2$ apparaît à partir de 800°. Sa formation est totale à partir de 1 200°.

Pour Ti/Si = 5/3, la formation de Ti_5Si_3 croît avec la température ; elle est complète à 1 200°.

Pour Ti/Si = 1, à 1 250°, une nouvelle phase, probablement TiSi, s'ajoute à Ti_5Si_3 et $TiSi_2$.

(Sorbonne, Laboratoire de Chimie Minérale).

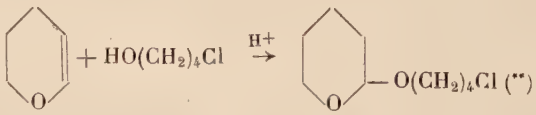
CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DU CHLORO-4 BUTANOL-1 ET DES GLYCOLS 1-5 (*)

Par Cornel CRISAN

INTRODUCTION

Les recherches de R. Paul et H. Normant ont montré l'intérêt qui s'attache à l'étude des hétérocycles oxygénés à 5 ou 6 atomes, qui permettent d'obtenir souvent, dans de bonnes conditions, des composés aliphatiques présentant en 1-4 ou 1-5 des fonctions variées et dont l'accès était jusqu'alors très difficile. Il suffit de signaler les glycols, triols, amino-alcools, amino-glycols, etc., et surtout les alcools β et γ éthyléniques. Inversement, ces composés peuvent donner lieu à des cyclisations réalisant le passage, plus ou moins direct, d'un hétérocycle à l'autre.

Le chloro-butanol, $Cl(CH_2)_4OH$ constitue, à ce point de vue, une matière première intéressante qui n'a reçu encore que peu d'applications. Toutefois, le remplacement de Cl ne se fait, de façon satisfaisante, que dans l'action des amines et des thiols. Les réactions habituelles de double décomposition (RONa, CH_3COOK, CNK...), s'effectuant en milieu alcalin, se traduisent ici par la cyclisation de la chlorhydrine. Ceci ne se produit plus si l'hydroxyle est bloqué sous forme d'acétal. L'emploi du dihydropyranne est particulièrement avantageux.



L'action d'un dérivé métallique AM s'effectue alors normalement et

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le titre d'Ingénieur-Docteur et soutenue le 25 mai 1955.

(**) Le radical tétrahydropyranyloxy- sera représenté, pour simplifier les schémas, par $C_4H_8 — CH — O —$.

donne le produit (I) qui par hydrolyse acide fournit le produit cherché (II) :

$$C_4H_8 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \!\!\begin{matrix} CH \\ O \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} - O(CH_2)_4A \rightarrow HO(CH_2)_4A$$
$$\text{(I)} \qquad\qquad \text{(II)}$$

ceci permet d'introduire diverses fonctions en position γ.

Comme les éthers-oxydes halogénés $RO(CH_2)_nCl$ où $n \geqslant 3$, l'acétal précédent donne une combinaison magnésienne que nous avons fait réagir notamment sur le groupement $\diagup C = O$ des aldéhydes, cétones et esters, saturés ou non. Plus facilement qu'avec les éthers halogénés on peut ainsi passer aux glycols 1-5 :

$$C_4H_8 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \!\!\begin{matrix} CH \\ O \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} - O(CH_2)_4MgCl + O = C \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix}$$

$$\rightarrow C_4H_8 \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \!\!\begin{matrix} CH \\ O \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} - O(CH_2)_4 - \begin{matrix} | \\ C \\ | \end{matrix} - OMgCl \rightarrow HO(CH_2)_4 - \begin{matrix} | \\ C \\ | \end{matrix} - OH.$$

La déshydratation de ces glycols a fait l'objet d'une étude spéciale. Les résultats sont exposés dans quatre parties :

I. — Matières premières.
II. — Réactions de double décomposition de l'acétal chloré.
III. — Magnésien du chloro-acétal et ses applications.
IV. — Déshydratation des glycols-1-5.

PREMIÈRE PARTIE

Matières premières.

Chloro-1 butanol-4 : $HO(CH_2)_4Cl$. — Le chloro-1 butanol-4 s'obtient par action de ClH sur le tétrahydrofuranne (1) :

$$\begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \!\!\begin{matrix} CH_2 \\ O \end{matrix}\!\!\begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} \xrightarrow[\text{Rdt 97 p. 100}]{CH_3COCl} CH_3COO(CH_2)_4Cl \xrightarrow[\text{85 p. 100}]{CH_3OH+HCl} HO(CH_2)_4Cl$$
$$\xrightarrow[HCl]{}$$

mais les rendements ne sont pas très élevés. La méthode de H. Normant (2) (3), plus satisfaisante, bien que moins rapide consiste à faire

(1) Staar et Hixon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 1595.
(2) H. Normant et Voreux, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, **5-6**, 420.
(3) G. Voreux, *Dipl. Et. Sup. Lille*, 1950, 2.

réagir le chlorure d'acétyle fraîchement distillé sur le tétrahydrofuranne en présence de $ZnCl_2$ à une température inférieure à 35° ([3]) (Rdt : 96-97,5 p. 100).

L'alcolyse de l'acétate chloré, au moyen de méthanol renfermant 1 p. 100 de HCl sec, fournit la chlorhydrine attendue avec un rendement de 85 p. 100.

Chloro-1 tétrahydropyranyloxy-4 butane : $C_4H_8 - CH(O) - O(CH_2)_4Cl$. —

La protection du groupement hydroxyle des chlorhydrines peut se faire par blocage sous forme d'éther-oxyde, mais sauf le cas des radicaux benzyle ou trityle, la régénération de la fonction alcool est généralement difficile.

La formation des acétals symétriques ([4]) à partir des aldéhydes conduirait ici à des produits lourds et peu maniables : $RCH[O(CH_2)_4Cl]_2$.

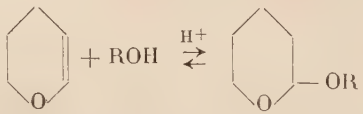
Les acétals mixtes, plus volatils, semblent avoir été préparés pour la première fois par W. Vislicenus ([5]) à partir des oxydes vinyliques et des alcools :

$$CH_2 = CHOR + R'OH \rightarrow CH_3CH(OR)(OR')$$

L'oxyde d'éthyle et de vinyle a été utilisé plus récemment comme agent de protection de OH par Tschoubar ([6]). Toutefois les acétals mixtes ne sont pas très stables et on constate une évolution, avec le temps, et la formation d'acétals symétriques par suite d'échanges fonctionnels mis en évidence par les travaux de Delépine ([7]), ainsi $C_2H_5O.CH = CH_2$ et $HO(CH_2)_4Cl$ nous ont fourni un mélange formé d'environ :

$CH_3CH(OC_2H_5)[O(CH_2)_4Cl]$ 25 p. 100 — $CH_3CH(OC_2H_5)_2$ 36 p. 100 ; $CH_3CH[O(CH_2)_4Cl]_2$ 36 p. 100.

Cet inconvénient disparaît si l'acétal est cyclique. R. Paul ([8]) a montré que les alcools s'additionnent au dihydropyranne en présence d'acide :



([4]) Geuther, *Ann. Chem.*, 1863, **126**, 162.
([5]) W. Vislicenus, *Ann. Chem.*, 1878, **192**, 106.
([6]) Tschoubar, *C. R. Ac. Sc.*, 1953, **237**, 1006.
([7]) M. Delépine, *Bull. Soc. Chim.*, 1901, **25**, 346.
([8]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1934, **1**, 973.

et divers auteurs (9) ont mis à profit cette propriété pour bloquer la fonction OH.

Inversement ces acétals, chauffés en présence de PO_4H_3, sont scindés en alcools et dihydropyranne récupérable jusqu'à 75 p. 100 (10). $HO(CH_2)_4Cl$ se fixe facilement sur le dihydropyranne sans qu'on ajoute de ClH : le chlorobutanol en renferme toujours par suite d'une faible cyclisation. L'acétal mixte a été obtenu avec un rendement de 93 p. 100 à condition d'opérer au-dessous de 30°.

Chloro-1 butanol-4 : $HO(CH_2)_4Cl$; (C_4H_9OCl). — On prépare l'acétate du chloro-butanol selon les indications de Voreux (3) et on passe à la chlorhydrine par alcoolyse.

On place dans un tricol de 1 litre muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant à reflux, 2 mol-g (300 g) d'acétate chloré avec 6 mol de CH_3OH (192 g) additionné de 1 p. 100 de ClH sec. Le tout est mis à reflux pendant 4 heures, on remplace ensuite le réfrigérant à reflux par une forte colonne munie d'un rétrogradeur. On distille de façon que tout CH_3COOCH_3 passe à 54°-55° on recueille ainsi la quantité théorique (148 g). On chasse l'alcool méthylique en excès (65°) avec une colonne moins efficace. Le résidu est distillé sous un très bon vide avec une très courte colonne, on obtient ainsi 185 g de $Cl(CH_2)_4OH$ passant entre 81° et 88° sous 14 mm. Rdt : 85 p. 100.

Ethoxy-1 (4 chloro butoxy)-1 éthane : $CH_3CH\begin{matrix}OC_2H_5\\O(CH_2)_4Cl\end{matrix}$; ($C_8H_{17}O_2Cl$). — Dans un ballon de 250 cm³ muni d'une ampoule à brome, d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant et d'un thermomètre, on introduit 0,2 mol-g d'oxyde d'éthyle et de vinyle. On refroidit dans le mélange glace-sel, puis on ajoute 0,2 mol-g de $Cl(CH_2)_4OH$ (additionné de 1 p. 100 de ClH sec), goutte à goutte de manière que la température ne dépasse pas 25°. On agite encore 2 heures après addition, neutralise ensuite par CO_3K_2 anhydre et distille. On obtient :

8,5 g $CH_3CH(OC_2H_5)_2$; Rdt : 36 p. 100.

9 g $CH_3CH\begin{matrix}OC_2H_5\\O(CH_2)_4Cl\end{matrix}$; Rdt : 25 p. 100 ; E_{13} : 87°.

17 g $CH_3CH[O(CH_2)_4Cl]_2$; Rdt : 36 p. 100 ; E_{14} : 154°.

L'éthoxy-1 (4 chloro butoxy)-1 éthane est un liquide mobile, incolore, d'une odeur agréable, fruitée, présentant les constantes :

---

(9) Parham et Anderson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 4178. Woods et Kramer, *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2246.

(10) *Chem. Abs.*, 1951, **45**, 5725 ; Brev. U. S. 2, 541, 747, 1951.

E_{13} : 87°, $n_D^{23,5}$: 1,4280, d_4^{24} : 0,9858 ; RM. calc. : 47,06, obsv. : 46,90.

Anal. : Calc. p. 100 : Cl, 19,66. — Tr. : 19,65.

Il n'est pas stable et évolue en donnant les acétals symétriques soit par distillations répétées, soit par un séjour prolongé.

Di (4 chloro butoxy)-1-1 éthane : $CH_3CH[O(CH_2)_4Cl]_2$; $(C_{10}H_{20}O_2Cl_2)$. — C'est un liquide incolore, peu visqueux, présentant les constantes :

E_{12} : 150°, $n_D^{22°}$: 1,4550, $d_4^{23°}$: 1,0764 ; RM. calc. : 61,16, obsv. : 60,99.

Anal. : Calc. p. 100 : Cl, 29,10. — Tr. : 28,98.

Chloro-1 tétrahydropyranyloxy-4 butane :

$$C_4H_8 \begin{matrix} \diagdown \\ O \\ \diagup \end{matrix} CHO(CH_2)_4Cl \qquad (C_9H_{17}O_2Cl).$$

Il a été préparé comme précédemment en ajoutant peu à peu le dihydropyranne au chloro-butanol de manière que la température reste inférieure à 25°. On agite encore 2 heures après addition puis on neutralise l'acidité par CO_3HNa. Le mélange est filtré et le filtrat distillé sous vide. Au début, il passe un peu de produits légers puis, entre 111° et 117° sous 13 mm, 305 g de chloro-acétal. Rdt : 93 p. 100.

Le cœur présente les constantes suivantes :

E_{12} : 114°, $n_D^{22°}$: 1,4596, $d_4^{24°}$: 1,0648.

La température d'ébullition s'écarte un peu de celle qu'indique la littérature ([10]). C'est un liquide assez mobile, insoluble dans l'eau, mais soluble dans les solvants organiques.

DEUXIÈME PARTIE

Réactions de double décomposition de l'acétal chloré.

L'acétal chloré, stable en milieu alcalin, permet de réaliser diverses réactions classiques de double décomposition :

$$C_4H_8 \begin{matrix} \diagdown \\ O \\ \diagup \end{matrix} CHO(CH_2)_4Cl + AM \rightarrow ClM + C_4H_8 \begin{matrix} \diagdown \\ O \\ \diagup \end{matrix} CHO(CH_2)_4A$$

avec les composés métalliques, réactions impossibles avec la chlorhy-

drine ou $CH_3COO(CH_2)_4Cl$ qui, dans ces conditions, sont cyclisés en tétrahydrofuranne.

Toutefois, la mobilité du chlore dans ces composés ne se révèle pas bien grande et les rendements n'ont pas toujours été satisfaisants. Nous avons étudié la formation :

a) des éthers-oxydes par action d'un alcoolate,
b) des nitriles par action d'un cyanure métallique,
c) des esters de diacides par action du malonate sodé,
d) et des amino-alcools par action des amines secondaires et coupure des amino-acétals obtenus.

Préparation des acétals éthers-oxydes. — Les alcoolates [11] métalliques réagissent avec netteté en donnant des acétals éthers-oxydes :

$$C_4H_8 \begin{matrix} \diagdown \\ O \\ \diagup \end{matrix} CHO(CH_2)_4Cl + MOR \rightarrow C_4H_8 \begin{matrix} \diagdown \\ O \\ \diagup \end{matrix} CHO(CH_2)_4OR + MCl.$$

La réaction se fait au sein de l'alcool utilisé pour faire l'alcoolate. Les éthers-oxydes se forment, dans ces conditions, avec des rendements très intéressants (82-98 p. 100). Ces acétals éthers-oxydes peuvent être coupés, ils donnent ainsi les mono-éthers-oxydes des glycols 1-4. La coupure se fait par chauffage avec les acides forts ajoutés en petite quantité. Nous avons utilisé dans ce but PO_4H_3 à raison de 1 p. 100 en poids ; ceci permet de récupérer, en partie, le dihydropyranne :

$$C_4H_8 \begin{matrix} \diagdown \\ O \\ \diagup \end{matrix} CHO(CH_2)_4OR \xrightarrow{PO_4H_3} RO(CH_2)_4OH + O \begin{matrix} \diagup CH_2-CH_2 \diagdown \\ \diagdown CH=CH \diagup \end{matrix} CH_2.$$

Voici les acétals éthers-oxydes préparés :

$$C_4H_8 \begin{matrix} \diagdown \\ O \\ \diagup \end{matrix} CHO(CH_2)_4OR$$

R	E	n_D	d_4	Rdt. p. 100
$-C_2H_5$ . .	118°/12	$22°1,4400$	$22°0,9532$	98
$-C_4H_9$ . .	144°-145°/12	$18°1,4438$	$20°0,9387$	82

(11) Wiliamson, *J. Chem. Soc.*, 1852, **4**, 106.

Voici les alcools éthers-oxydes obtenus :

$$HO(CH_2)_4 - OR.$$

R	E	n_D	d_4	Rdt p. 100
— C_2H_5 . .	83°/16	$^{20°}$1,4229	$^{21°}$0,9038	90
— C_4H_9 . .	106°/17	$^{20°}$1,4303	$^{20°}$0,8923	87

Ethoxy-4 tétrahydropyranyloxy-1 butane :

$$C_4H_8 \begin{matrix} \diagdown \\ O \end{matrix} \diagup CHO(CH_2)_4OC_2H_5 \; ; \quad (C_{11}H_{22}O_3).$$

Dans un ballon de 500 cm³ muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, on met 200 cm³ d'alcool éthylique absolu et on ajoute par petits morceaux 10 g de Na. Dès que tout le métal a disparu on additionne 38,4 g d'acétal chloré, puis on porte à reflux 4 heures. On chasse l'alcool jusqu'à 100° dans le ballon. On refroidit, reprend par l'eau, sépare la couche organique, extrait à l'éther la couche aqueuse, lave à l'eau et sèche sur SO_4Na_2. L'éther chassé, on obtient un produit passant à 118°-120° sous 12 mm. Pour éliminer toute trace de chloroformal n'ayant pas réagi, nous avons appliqué un second traitement par l'alcoolate. Il est, en effet, très difficile de séparer par rectification l'acétal chloré de l'acétal éther-oxyde, leur point d'ébullition étant très voisin. C'est un liquide incolore, inodore, assez mobile, la fraction de cœur présentant les constantes suivantes :

E_{12} : 118°, $n_D^{22°}$: 1,4400, $d_4^{22°}$: 0,9532 ; RM. calc. : 55,37, obsv. : 55,86.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 65,34 ; tr. : 65,43. — Calc. : H, 10,88 ; tr. : 10,88.

Le rendement atteint 98 p. 100.

Butoxy-4 tétrahydropyranyloxy-1 butane :

$$C_4H_8 \begin{matrix} \diagdown \\ O \end{matrix} \diagup CHO(CH_2)_4OC_4H_9 \; ; \quad (C_{13}H_{26}O_3).$$

Le traitement précédent appliqué une seule fois a fourni 37 g d'acétal éther-oxyde passant à 144°-145° sous 12 mm. Rdt : 82 p. 100. C'est un liquide mobile, incolore, inodore. La fraction de cœur présente les constantes suivantes :

E_{12} : 144°-145°, $n_D^{18°}$: 1,4438, $d_4^{20°}$: 0,9387 ; RM. calc. : 64,60, obsv. : 64,96
Anal. : Calc. p. 100 : C, 67,83 ; tr. : 67,98. — Calc. : H, 11,30 ; tr. : 11,14.

Ethoxy-4 butanol-1 : $C_2H_5 - O - (CH_2)_4OH$; $(C_6H_{14}O_2)$. — Dans un petit ballon à distiller pourvu d'une très courte colonne on place 12 g d'acétal éthoxylé et 0,12 g de PO_4H_3 à 85 p. 100. Le tout est chauffé lentement et progressivement au bain métallique. Quand la température atteint 175°, on diminue la vitesse de chauffage. Au début, il passe 3 g de dihydropyranne (soit 71 p. 100 de la théorie). Puis toute distillation cesse à la pression ordinaire, on maintient ainsi la température 2 heures entre 175° et 200° ; le résidu du ballon est alors distillé sous vide. On obtient 6,3 g d'un produit passant à 82°-86° sous 17 mm (Rdt : 90 p. 100), qui est $C_2H_5 - O - (CH_2)_4OH$. La fraction de cœur présente les constantes suivantes :

E_{16} : 83°, $n_D^{20°}$: 1,4229, $d_4^{20°}$: 0,9038 ; RM. calc. : 33,08, obsv. : 33,24

en bon accord avec celles de la littérature ([12]) ([13]) ([18]) ([19]).

Butoxy-4 butanol-1 : $C_4H_9 - O(CH_2)_4OH$: $(C_8H_{18}O_2)$. — On a opéré sur 12 g d'acétal éther-oxyde et 0,12 g de PO_4H_3. L'opération conduite comme précédemment fournit 3 g de dihydropyranne et par distillation sous vide du résidu 6,5 g d'un produit passant à 106°-108° sous 17 mm. Rdt : 87 p. 100. Les constantes de la fraction de cœur sont :

E_{17} : 106°, $n_D^{20°}$: 1,4303, $d_4^{20°}$: 0,8923 ; RM. calc. : 42,32, obsv. : 42,29.

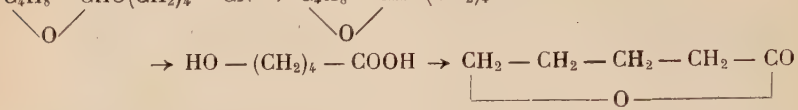
Elles sont conformes aux données de la littérature ([12]) ([13]).

Préparation du nitrile-acétal. — La facilité de double décomposition entre les dérivés halogénés ([14]) et un cyanure métallique est fonction de la mobilité de l'halogène, de la nature du cyanure métallique utilisé, du solvant et du catalyseur (quand il est nécessaire).

Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le mélange $CNK + (CN)_2Cu_2$ ([15]). Mais même dans ces conditions, la réaction entre le cyanure et le chloro-acétal est loin d'être totale. En modifiant le mode opératoire : durée de chauffe plus grande, excès de cyanure métallique, emploi de divers solvants ; alcool propylique, butylique, benzène, toluène, xylène, nous n'avons pas remarqué d'amélioration du taux de transformation. Le nitrile acétal ainsi obtenu, a été hydrolysé par la potasse éthylique ([16]) à 30 p. 100 et en excès. La libération de la fonc-

([12]) *Chem. Abs.*, 1953, **47**, 605.
([13]) *Chem. Abs.*, 1953, **47**, 3337.
([14]) Wohler et Liebig, *Ann. Chem.*, 1832, **3**, 267.
([15]) Rosenmund et Struck, *Ber. Chem. Gesells.*, 1919, **52**, 1749.
([16]) Shriner, Fulton et Burks, *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1494.

tion acide (par HCl, 5N) coupe également l'acétal où l'acide ω hydroxy-valérique qui se cyclise en δ valérolactone :



La valérolactone purifiée s'est transformée avec le temps en une masse blanche, d'aspect cristallin ; recristallisable dans le mélange éther de pétrole-benzène ([17]).

Cyano-4 tétrahydropyranyloxy-1 butane :

Dans un tricol de 500 cm³ muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, on introduit 0,4 mol-g de KCN (26 g) à 95 p. 100 et 35 cm³ d'eau. On chauffe jusqu'à dissolution complète, puis on ajoute successivement 120 cm³ d'alcool éthylique à 95 p. 100, une pincée de cyanure cuivreux et 0,3 mol-g (57,6 g) d'acétal chloré. Le mélange est agité et porté à reflux pendant 6 heures. On chasse l'alcool et reprend par l'eau. La couche organique est séchée sur SO_4Na_2. On chasse l'éther, élimine les parties volatiles, puis on continue la distillation sous un bon vide. On isole à 72° sous 0,2 mm 2/3 du chloracétal mis en œuvre et à 95° sous 0,2 mm le nitrile acétal formé (18,5 g). Rdt : 33 p. 100. Les constantes de la fraction de cœur sont :

$E_{0,2}$: 95°, $n_D^{20°}$: 1,4544, $d_4^{20°}$: 1,009 ; RM. calc. : 49,23, obsv. : 49,31.
Anal. : Calc. p. 100 : N, 7,65. — Tr. : 7,94.

Hydrolyse du nitrile-acétal. — Dans un tricol de 250 cm³ muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, on dissout dans 28 cm³ d'alcool à 95 p. 100, 8,4 g de potasse finement pulvérisée, puis on ajoute avec précaution 18,3 g de nitrile acétal, on porte à reflux jusqu'à fin du dégagement de NH_3 (15 heures de chauffage). On chasse alors l'excès d'alcool sous vide et reprend le résidu par le minimum d'eau, acidifie par HCl 5 N, lentement de façon à éviter l'échauffement. Les parties organiques sont lavées avec

---

([17]) Fichter et Beisswenger, *Ber. Chem. Gesells.*, 1903, **36**, 1200.
([18]) A. Dewael, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1926, **35**, 301.
([19]) Paloma et Janson, *Ber. Chem. Gesells.*, 1931, **64**, 1606.

une solution saturée de CO_3HNa, puis à l'eau et séchées sur sulfate de sodium. Après départ du solvant on distille sous vide, on isole 7 g d'un produit bouillant à 105°-106° sous 16 mm. C'est un liquide incolore, à odeur désagréable, proche du beurre rance. La littérature donne des indications peu concordantes ([17]) ([20]) ([21]) ([22]) sur le point d'ébullition. $n_D^{19°}$: 1,4607, Rdt : 70 p. 100. Le produit liquide abandonné 24 heures se polymérise ([17]), il donne une masse blanche.

Préparation des esters des diacides. — Le malonate d'éthyle sodé ([23]) par C_2H_5ONa est susceptible de réagir avec les dérivés halogénés. L'halogène doit être assez mobile, mais d'après Jackson ([24]) ([25]), une trop grande mobilité serait nuisible car elle permettrait la réaction inverse. Avec l'acétal chloré la réaction de substitution se fait avec un rendement à peine acceptable (38 p. 100).

ω tétrahydropyranyloxy-malonate d'éthyle :

$$C_4H_8\underset{\diagdown\,\diagup}{\overset{|}{C}}HO(CH_2)_4CH(COOC_2H_5)_2 \; ; \quad (C_{16}H_{28}O_6).$$
$$\qquad\quad O$$

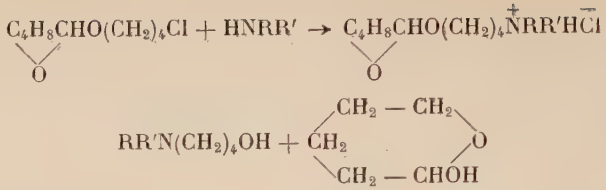
Dans un tricol de 500 cm³ muni d'un agitateur mécanique, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant à reflux on dissout dans 230 cm³ d'alcool absolu 2,3 g de Na métallique. On refroidit et on ajoute 19,2 g de chloro-acétal puis on chauffe à reflux pendant 4 heures. Il se forme un précipité de ClNa. On chasse l'alcool jusqu'à 100° dans le ballon, reprend par l'eau, décante la couche organique et sèche sur SO_4Na_2. Par distillation on récupère le malonate n'ayant pas réagi (12 g) puis le chloro-acétal (9 g). On obtient, enfin, un liquide mobile, incolore, passant à 154° sous 0,5 mm, 12 g. Rdt : 38 p. 100. La fraction de cœur présente les constantes :

$E_{0,5}$: 154°, $n_D^{20°}$: 1,4511, $d_4^{20°}$: 1,057 ; RM. calc. : 80,50, obsv. : 80,49.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 60,76 ; tr. : 60,80. — Calc. : H, 8,86 ; tr. ; 8,91.

Préparation des amino-alcools. — La réaction entre une amine secondaire et l'acétal halogéné peut s'écrire :

([20]) Funk, *Ber. Chem. Gesells.*, 1893, **26**, 2568-2574.
([21]) Willstatter et Kahn, *Ber. Chem. Gesells.*, 1904, **37**, 1853-1857.
([22]) Cloves, *Ann. Chem.*, 1901, **319**, 357-367.
([23]) Conrad, *Ann. Chem.*, 1880, **204**, 127.
([24]) Jackson et Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, 1915, **37**, 1522.
([25]) Jackson et Bigelow, *J. Am. Chem. Soc.*, 1911, **33**, 549.



Quand on acidifie par HCl pour éliminer l'acétal chloré n'ayant pas réagi, il y a en même temps scission de l'amino-acétal suivant le schéma ci-dessus. Les rendements sont très intéressants.

On chauffe 12 à 14 heures à 160°-165° en tube scellé le chloro acétal avec un excès d'amine. On ne retrouve pas le dérivé chloré dans la couche éthérée. On libère l'amine par la potasse en poudre. On obtient en tête l'hydroxytétrahydropyranne ([8]) (dont on a préparé la 2-4 D. N. P. H. F. : 112°) et ensuite l'amino-alcool. Rdt : 83 p. 100.

Diéthyl-amino-4 butanol-1 : $(C_2H_5)_2N(CH_2)_4OH$; $(C_8H_{19}ON)$. — Un tube scellé renfermant 0,1 mol-g (19,2 g) de chloro-acétal et 0,15 mol-g (11 g) de diéthyl-amine a été chauffé pendant 14 heures à 160°-165° au four électrique. Après refroidissement le contenu du tube est repris par HCl 5 N et extrait à l'éther. La couche aqueuse refroidie dans la glace est saturée par KOH. L'amino-alcool libéré est extrait trois fois à l'éther (une extraction en continu sur les eaux trois fois extraites à l'éther nous a fourni 2 p. 100 d'amino-alcool). On sèche sur CO_3K_2 et distille. Il passe d'abord l'hydroxytétrahydropyranne, puis l'amino-alcool (12 g) entre 97° et 102° sous 14 mm. Rdt : 83 p. 100. La fraction de cœur présente les constantes :

E_{15} : 101°-102°, $n_D^{24°}$: 1,4472, $d_4^{24°}$: 0,879 ; en bon accord avec les données de la littérature ([26]) ([27]) ([28]) ([29]).

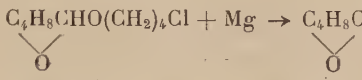
TROISIÈME PARTIE

Magnésien de l'acétal chloré et applications.

Le chloro-tétrahydropyranyloxy-butane, au sein du tétrahydrofuranne sec, attaque le magnésium ([10]) en donnant une combinaison magnésienne normale. Pour amorcer l'attaque du métal, on ajoute un

([26]) Magidson et Strukow, *Chem. Zentr.*, 1934, **1** (2), 2286.
([27]) Smorgensky et Goldfarb, *Chem. Zentr.*, 1940, **2**, 3473.
([28]) Szarvasi, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **7**, 654.
([29]) Th. Bonneau, *Thèse Univ. Paris*, 1954.

peu d'iode ou de bromure d'éthyle tout en chauffant à léger reflux à l'aide d'une lampe. Dès que la réaction a démarré, on ajoute le chloro-acétal dilué dans le tétrahydrofuranne régulièrement en continuant le chauffage, la réaction n'étant pas suffisamment exothermique pour se poursuivre d'elle-même :

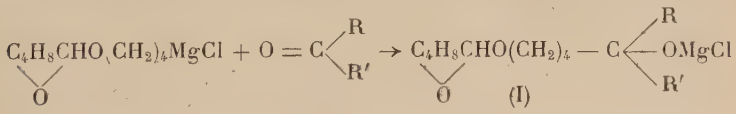


Il reste, en général, un peu de magnésium. La solution du complexe magnésien est gris foncé. La réaction de duplication est très faible : 2 p. 100 et pour la provoquer il faut opérer avec peu de solvant en chauffant et agitant énergiquement pendant un temps assez long. Le complexe magnésien obtenu est stable et ne semble pas subir d'altération sensible au bout de 48 heures. Ce magnésien se prête bien aux réactions habituelles d'addition et de double décomposition ; plusieurs d'entre elles seront exposées dans les deux chapitres qui suivent.

CHAPITRE PREMIER

Réactions magnésiennes d'addition.

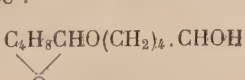
La condensation du magnésien avec les composés carbonylés (aldéhydes et cétones) se fait bien :



et conduit aux alcools-acétals (I), d'où l'on peut passer aux glycols 1-5 (II) :

primaires-secondaires à partir d'un aldéhyde et primaires-tertiaires à partir d'une cétone. Les radicaux R et R′ peuvent être de nature variée (saturés, non saturés, aromatiques) ainsi que le montrent les résultats exposés ci-après.

Condensation avec les aldéhydes saturés. — La réaction engendre un acétal-alcool du type :



Celui-ci est stable et son isolement ne pose pas de problème particu-

lier. Les acétals-alcools-1-5 présentent un grand intérêt puisqu'ils permettent un passage facile aux glycols-1-5. La réaction est tout à fait comparable à celle d'un organo-magnésium à radical simple et le tétrahydrofuranne présente, dans ce cas, un avantage marqué sur l'oxyde d'éthyle.

Nous avons toujours opposé des quantités stœchiométriques d'aldéhyde et d'organo-magnésien. L'addition est faite à froid, on porte ensuite à reflux pour achever la réaction. L'acétal étant très sensible aux agents acides, il faut hydrolyser le complexe magnésien par le mélange glace-chlorure d'ammonium. Les acétals-alcools sont solubles dans le tétrahydrofuranne et l'éther. Le tétrahydrofuranne étant soluble dans l'eau, il convient d'extraire à l'éther la couche aqueuse. Le premier terme de la série a été obtenu par Copelin ([10]). Nous avons préparé quelques homologues.

Ce sont des liquides visqueux, incolores, inodores, distillables sans décomposition quand ils passent à une température inférieure à 150°. Les termes élevés, passant à plus de 150° se décomposent en glycols et dihydropyranne et sont incristallisables.

Tétrahydropyranyloxy-1 hexane ol-5 :

$$C_4H_8\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CHO}(CH_2)_4.CHOH.CH_3\ ;\quad (C_{11}H_{22}O_2).$$

Dans un tricol de 500 cm³ muni d'un agitateur mécanique, d'un réfrigérant à reflux et d'une ampoule à brome, on met 0,2 atome-g de magnésium en tournures (4,86 g) qu'on couvre de tétrahydrofuranne sec. On ajoute quelques gouttes de bromure d'éthyle (ou quelques cristaux d'iode) puis quelques gouttes de chloro-acétal et on chauffe avec une lampe électrique de 60 W. Une fois l'attaque démarrée, on ajoute goutte à goutte le restant de chloro-acétal (en tout 38,4 g soit 0,2 mol-g) dilué de son volume de tétrahydrofuranne. A la fin de l'addition il reste du magnésium. On chauffe et agite jusqu'à ce qu'il ait presque totalement disparu. On refroidit le magnésien dans un bain de glace et ajoute peu à peu la quantité stœchiométrique d'éthanal, soit 0,2 mol-g ou 8,8 g dissous dans le tétrahydrofuranne. L'addition terminée, on porte à reflux pendant une heure, laisse refroidir et hydrolyse par 200 g de glace mélangée à 20 g de chlorure d'ammonium. On décante, extrait la couche aqueuse à l'éther, lave la solution organique à l'eau et la sèche sur sulfate de sodium. Après avoir chassé les solvants, on distille sous vide. On obtient un produit de tête passant à 77° sous 18 mm que ses constantes : $n_D^{23°}$: 1,4310, $d_4^{23°}$: 0,915 identifient au butoxy α tétrahydropyranne décrit par Woods et Kramer ([9]), puis quelques gouttes de chloro-acétal n'ayant pas réagi. Le résidu est distillé à la pompe à palettes à 100°-115° sous 0,2 mm passe un liquide visqueux,

incolore, inodore qui par rectification donne 38 g de produit. Rdt : 65 p. 100. La fraction de cœur présente les constantes suivantes :

$E_{0,4}$: 104°-105°, $n_D^{24°}$: 1,4582, $d_4^{24°}$: 0,9926 ; RM. calc. : 55,39, obsv. : 55,33.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 65,34 ; tr. : 65,40. — Calc. : H, 10,89 ; tr. : 10,85.

Tétrahydropyranyloxy-1 octane ol-5 :

$$C_4H_8\underset{\diagdown\,\diagup}{\overset{|}{C}}HO(CH_2)_4\ CHOH.C_3H_7\ ;\quad (C_{13}H_{26}O_3).$$
$$\qquad\qquad O$$

Le traitement précédent a fourni, à partir de 0,2 mol-g de C_3H_7CHO, un liquide épais, incolore, distillant entre 110° et 135° sous 0,4 mm. La rectification donne 38 g (Rdt : 84 p. 100).

La fraction de cœur présente les constantes :

$E_{0,8}$: 111°-112°, $n_D^{20°}$: 1,4602, $d_4^{20°}$: 0,975 ; RM. calc. : 64,72, obsv. : 64,51.

Undécane diol-1-5 : $C_6H_{13}.CHOH.(CH_2)_4OH$; $(C_{11}H_{24}O_2)$. — On condense 0,2 mol-g de magnésien préparé comme précédemment avec 0,2 mol-g d'œnanthol (22,8 g) dilué de son volume de tétrahydrofuranne, hydrolyse par le mélange glace-chlorure d'ammonium. L'acétal-alcool formé se décompose à la distillation et donne directement l'undécane diol-1-5.

Condensation avec les aldéhydes aromatiques. — La condensation a lieu normalement, mais l'isolement et la purification des acétals-alcools ainsi obtenus est délicate, voire impossible, car ils ne cristallisent pas et se décomposent à la distillation même sous bon vide. :

$$C_4H_8\underset{\diagdown\,\diagup}{\overset{|}{C}}HO(CH_2)_4MgCl + C_6H_5CHO \xrightarrow{HOH} C_4H_8\underset{\diagdown\,\diagup}{\overset{|}{C}}HO(CH_2)_4.CHOH.C_6H_5$$
$$\qquad\qquad O \qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad O$$

$$\rightarrow C_6H_5.CHOH.(CH_2)_4OH.$$

Ce glycol est stable et distillable sous le vide de la pompe. Etant donné l'aptitude des aldéhydes aromatiques à la réaction d'oxydo-réduction, nous avons opéré en solution assez diluée. Le rendement est très intéressant. Pour l'ensemble des réactions : chloro-acétal → magnésien → acétal-alcool → glycol, le rendement est de 71 p. 100.

Phényl-1 pentane diol-1-5 : $C_6H_5.CHOH\ (CH_2)_4OH$; $(C_{11}H_{16}O_2)$. — A 0,2 mol de magnésien refroidi dans un bain de glace, est ajouté 17 g (0,164 mol-g) d'aldéhyde benzoïque dilué dans trois fois son volume de tétrahydrofuranne. On laisse reposer 10 heures puis hydrolyse par le mélange glace-chlorure d'ammonium. Après traitement habituel on distille, il passe en tête du butoxy 2 tétrahydropyranne,

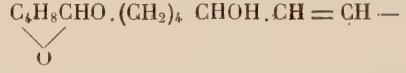
puis un mélange de chloro-acétal et des produits non définis. On observe ensuite un début de décomposition, on arrête alors la distillation et ajoute 0,6 g de PO_4H_3. On chauffe doucement, au début le vide est mauvais, puis au bout d'une heure, il s'améliore et l'on peut distiller un liquide très visqueux à 140°-160° sous 0,5 mm. Celui-ci par rectification passe à 145°-155° sous 0,4 mm. On en obtient 21 g (le rendement calculé à partir de l'aldéhyde benzoïque est de 71 p. 100).

La fraction de cœur en surfusion présente les constantes suivantes :

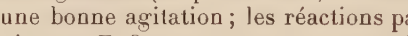
$E_{0,6}$: 155°, $n_D^{24°}$: 1,5356, $d_4^{24°}$: 1,080 ; RM. calc. : 52,45, tr. : 51,97.

Le produit cristallise F : 54° ([30]).

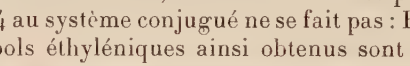
Condensation avec les aldéhydes éthyléniques. — La condensation avec les aldéhydes α éthyléniques a conduit, d'une façon régulière et avec de très bons rendements, aux acétals-alcools α éthyléniques :



Pour avoir de bons rendements, il faut opérer dans un milieu dilué avec un excès de magnésien (25 p. 100 env.). L'addition doit être faite lentement avec une bonne agitation ; les réactions parasites sont réduites ainsi au minimum. Enfin, nous nous sommes placé dans le cas où l'addition en 1-4 au système conjugué ne se fait pas : R = H et R = CH_3. Les acétals-alcools éthyléniques ainsi obtenus sont isolables sans difficulté et dans les mêmes conditions que les acétals-alcools saturés. Ce sont des liquides visqueux, incolores, solubles dans l'alcool, l'éther et le tétrahydrofuranne, insolubles dans l'eau. Leur intérêt réside surtout dans la possibilité de passer aux glycols éthyléniques :



Tétrahydropyranyloxy-7 heptène-1 ol-3 :



On prépare 0,2 mol-g de magnésien dans 200 cm³ de tétrahydrofuranne. On refroidit dans un bain de glace et sel puis ajoute lentement et avec forte agitation 0,15 mol-g d'acroléine (renfermant un peu d'hydroquinone) diluée dans 40 cm³ de tétrahydrofuranne. On agite encore pendant une heure, puis on laisse revenir à la température ambiante. On hydrolyse par 150 g de glace et 20 g de chlorure d'ammonium et on termine de la façon habituelle. A la distillation, on

([30]) Kipping et Perkin, *J. Chem. Soc.*, 1890, **57**, 304-311.

observe un palier à 75°-77° sous 16 mm (8 g), c'est le butoxy α tétrahydropyranne, puis un second palier à 83°-87° sous 0,6 mm (3 g) correspondant au chloro-acétal de départ ; et enfin, un troisième palier (28 g) c'est l'acétal-alcool éthylénique cherché. Le rendement calculé à partir de l'acroléine est de 88 p. 100. La fraction de cœur présente les constantes suivantes :

$E_{0,4}$: 118°-121°, $n_D^{18°}$: 1,4702, $d_4^{18°}$: 1,008 ; RM. calc. : 59,77, obsv. : 59,53.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 67,28 ; tr. : 67,37. — Calc. : H, 10,28 ; tr. : 10,54.

C'est un liquide incolore et inodore, très visqueux, il n'a pas cristallisé.

Tétrahydropyranyloxy-8 octène-2 ol-4 :

$$C_4H_8\underset{\diagdown\,\diagup}{CHO}(CH_2)_4.CHOH.CH=CH-CH_3 \quad (C_{13}H_{24}O_3).$$
$$\qquad\qquad O$$

On a traité 0,2 mol-g de magnésien comme précédemment, par 0,15 mol-g (10,5 g) d'aldéhyde crotonique fraîchement distillé, dilué dans 40 cm³ de tétrahydrofuranne. On a ainsi obtenu : 8 g de butoxy α tétrahydropyranne, 4 g de chloro-acétal, et 30 g d'un produit passant entre 125° et 135° sous 0,2 mm soit un rendement de 88 p. 100 compté à partir du crotonal. Le cœur présente les constantes suivantes :

$E_{0,2}$: 121°, $n_D^{17°}$: 1,4733, $d_4^{17°}$: 0,997 ; RM. calc. : 64,39, obsv. : 64,16.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 68,42 ; tr. : 68,42. — Calc. : H, 10,52 ; tr. : 10,56.

C'est un liquide incolore, visqueux, inodore, stable comme d'ailleurs, l'homologue précédent.

Condensation avec les cétones saturées. — L'addition conduit ici à des acétals-alcools tertiaires, en raison de leur instabilité, exige quelques précautions. Les produits exempts de toute trace d'acide doivent être distillés soigneusement sous bon vide. Nous avons pu dans tous les cas isoler l'acétal-alcool :

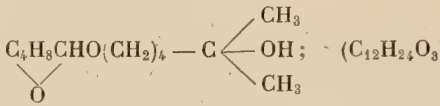
$$C_4H_8\underset{\diagdown\,\diagup}{CHO}(CH_2)_4-\overset{R}{\underset{R'}{\overset{\diagup}{\underset{\diagdown}{C}}}}-OH$$
$$\qquad\quad O$$

Les rendements de la réaction restent très intéressants (52 à 67 p. 100) et on a ici une méthode très générale pour la préparation des acétals-alcools tertiaires 1-5 qui fournissent facilement les glycols 1-5 primaires tertiaires. Les termes que nous avons préparés sont des liquides

visqueux, inodores, incolores. Leurs constantes sont rassemblées dans le tableau suivant :

Cétone utilisée	E	n_D	d_4	Rdt p. 100
CH_3COCH_3	107°/0,2	$23°1,4590$	$23°0,980$	67
$CH_3COC_2H_5$	110°-112°/0,2	$17°1,4633$	$17°0,9839$	56
$C_2H_5COC_2H_5$.	119°-121°/0,2	$19°1,4653$	$19°0,981$	52

Méthyl-2 tétrahydropyranyloxy-6 hexane ol-2 :

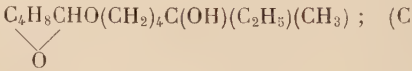


$(C_{12}H_{24}O_3)$.

On prépare 0,2 mol-g de magnésien dans 150 cm³ de tétrahydrofuranne. On lui ajoute lentement, à froid, 0,2 mol-g de cétone. Le traitement appliqué est identique à celui qu'on a utilisé dans le cas de la condensation avec les aldéhydes. On obtient à 75°-77° sous 16 mm, 8 g de butoxy α tétrahydropyranne, puis un peu de produit intermédiaire (chloro-acétal qui n'a pas réagi) et enfin à 102°-110° sous 0,1 mm on recueille 29 g de l'acétal-alcool cherché soit un rendement de 67 p. 100. La fraction de cœur présente les constantes suivantes :

$E_{0,2}$ 107°, $n_D^{23°}$: 1,4590, $d_4^{23°}$: 0,980 ; RM. calc. : 56,06, obsv. : 55,90.

Tétrahydropyranyloxy-1 méthyl-5 heptanol-5 :



$(C_{13}H_{26}O_3)$.

A partir de 0,2 mol-g de magnésien et de 0,2 mol-g de cétone, on a obtenu 26 g d'acétal-alcool (Rdt : 56 p. 100). La fraction de cœur distille à 110°-111° sous 0,2 mm, elle présente les constantes suivantes :

$E_{0,2}$: 111°, $n_D^{17°}$: 1,4633, $d_4^{17°}$: 0,8839 ; RM. calc. : 64,86, obsv. : 64,42.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 67,82 ; tr. : 67,85. — Calc. : H, 11,30 ; tr. : 11,34.

Tétrahydropyranyloxy-1 éthyl-5 éthanol-5 :

$$C_4H_8\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CHO}(CH_2)_4C(OH)(C_2H_5)_2 \; ; \quad (C_{14}H_{28}H_3).$$

Un essai effectué sur 0,2 mol-g de magnésien et 0,2 mol-g de diéthylcétone a fourni 24 g d'acétal-alcool cherché qui passe entre 115° et 130° sous 0,2 mm (Rdt : 52 p. 100). La fraction de cœur présente les constantes suivantes :

$E_{0,2}$: 119°-121°, $n_D^{19°}$: 1,4653, $d_4^{19°}$: 0,981 ; RM. calc. : 68,75, obsv. : 68,73.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 68,85 ; tr. : 69,26. — Calc. : H, 11,47 ; tr. : 11,38.

Condensation avec les cétones α éthyléniques. — L'expérience n'a porté que sur l'oxyde de mésityle où l'addition en 1-4 de l'organomagnésien est négligeable. Malgré toutes les précautions prises, le carbinol tertiaire se déshydrate et on aboutit à un acétal biéthylénique :

$$C_4H_8\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CHO}(CH_2)_4C(OH)(CH_3)CH = C(CH_3)_2$$

$$\rightarrow C_4H_8\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CHO}(CH_2)_3CH = C(CH_3)CH = C(CH_3)_2$$

ce que confirment la réfraction moléculaire, l'analyse chimique, la coupure par l'acide phosphorique et la nature des produits de cyclisation. Les résultats sont en très bon accord avec ceux de Fellenberg et Klages ([31]) ([32]) ([33]).

Diméthyl-2-4 tétrahydropyranyloxy-8 octadiène-2-4 :

$$C_4H_8\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CHO}(CH_2)_3CH = C(CH_3)CH = C(CH_3)_2 \quad (C_{15}H_{26}O_2).;$$

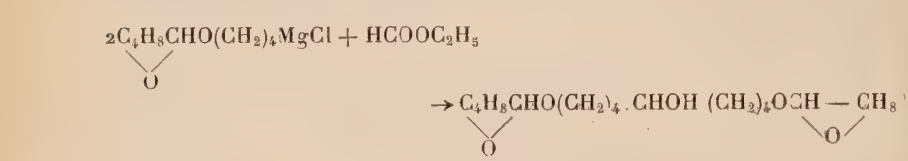
On prépare 0,2 mol-g de magnésien dans 250 cm³ de tétrahydrofuranne. On refroidit dans le mélange glace-sel et ajoute en agitant énergiquement, 0,15 mol-g (15 g) d'oxyde de mésityle fraîchement distillé dilué dans trois fois son volume de tétrahydrofuranne. On a isolé 8 g de butoxy-2 tétrahydropyranne, distillant à 75°-77° sous 16 mm, 4 g de chloro-acétal initial, 20 g d'acétal biéthylénique (Rdt : 52 p. 100). C'est un liquide mobile, légèrement verdâtre, inodore ; la fraction de cœur présente les constantes suivantes :

([31]) Fellenberg, *Ber. Chem. Gesells.*, 1904, **37**, 3578.
([32]) Klages, *Ber. Chem. Gesells.*, 1904, **37**, 2301.
([33]) Fellenberg, *Ber. Chem. Gesells.*, 1906, **39**, 2064.

$E_{0,2}$: 103°-104°, $n_D^{18°}$: 1,4810, $d_4^{18°}$: 0,934 ; RM. calc. : 72,06, obsv. : 72,46.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 75,62 ; tr. : 75,62. — Calc. : H, 10,92 ; tr. : 11,04.

Condensation avec le formiate d'éthyle, synthèse du nonane triol 1-5-9 ($C_9H_{20}O_3$). — Le désir d'obtenir le nonane triol symétrique nous a conduit à faire réagir le magnésien de l'acétal chloré sur $HCOOC_2H_5$ selon le schéma :



Le rendement final en triol est de 32,5 p. 100 à partir du tétrahydrofuranne. Ce triol a été préparé par une méthode plus longue avec un rendement moins élevé ([34]). Les constantes du nonane triol-1-5-9 obtenu sont :

$E_{0,5}$: 168°, $n_D^{23°}$: 1,4770, $d_4^{23°}$: 1,034 ; RM. calc. : 48,34, obsv. : 48,63.

On a condensé 0,4 mol-g de magnésien avec 0,2 mol-g de formiate d'éthyle sec dilué dans son volume de tétrahydrofuranne. Le diacétal-1-9 ol-5 obtenu (Rdt : 53 p. 100) n'est pas distillable et nous avons fait directement la coupure par l'acide phosphorique selon la technique déjà indiquée. On obtient 17 g de produit brut qui, rectifié, fournit 14 g de triol pur. Rdt 80 p. 100. C'est un liquide très visqueux qui cristallise au bout de quelques mois. Nous en avons préparé le triacétate par chauffage avec l'anhydride acétique ; ce triacétate présente les constantes :

$E_{0,2}$: 150°, $n_D^{22°}$: 1,4447, $d_4^{24°}$: 1,059, en très bon accord avec celles qu'ont trouvées Riobé et Geerhaert ([34]). La réaction est totale et confirme la pureté du triol utilisé.

Triacétate du nonane triol-1-5-9 :

$$CH_3COO(CH_2)_4CH(OCOCH_3)(CH_2)_4OCOCH_3 ; \quad (C_{15}H_{26}O_6).$$

Dans un petit ballon muni d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant à reflux, on met 0,04 mol-g de nonane triol avec 0,06 mol-g d'anhydride acétique. On chauffe pendant 3 heures. L'excès d'anhydride acétique et l'acide acétique sont chassés sous vide. Le résidu est distillé à

([34]) Riobé et Geerhaert, *C. R. Ac. Sc.*, 1950, **231**, 151.

la pompe, il fournit 8,5 g de triacétate soit un rendement quantitatif. Voici les constantes de la fraction de cœur :

$E_{0,2}$: 150°, $n_D^{22°}$: 1,4447, $d_4^{22°}$: 1,059.

CHAPITRE II

Réactions magnésiennes de double décomposition.

Le rendement de ces réactions n'est intéressant que si le composé antagoniste présente un atome ou un radical suffisamment mobile, c'est le cas notamment :

a) des éthers-oxydes halogénés en α,
b) des halogénures allyliques et benzyliques.

Action des éthers-oxydes α halogénés. — 1) *Condensation avec les éthers chlorométhyliques.* — Les organo-magnésiens réagissent facilement sur les éthers chlorométhyliques pour donner des éthers-oxydes ([35]) ([36]). Nous avons ainsi obtenu, avec des rendements très intéressants (70 à 95 p. 100) les acétals éthers-oxydes en travaillant au sein du tétrahydrofuranne sec :

$$C_4H_8\underset{\diagdown O \diagup}{CH}O(CH_2)_4MgCl + ClCH_2OR \rightarrow C_4H_8\underset{\diagdown O \diagup}{CH}O(CH_2)_5OR.$$

Il faut opérer avec un excès de magnésien à cause de la fragilité de l'acétal en milieu acide ; or il est bien connu que les éthers chlorométhyliques perdent aisément ClH. On effectue la condensation à une température convenable (refroidissement par mélange glace-sel) pour éviter les réactions parasites. L'isolement de l'acétal éther-oxyde ne présente pas de difficultés particulières.

La purification des deux premiers termes s'avère assez délicate car leurs points d'ébullition sont très voisins de celui du chloro-acétal de départ ; il y a toujours entraînement, ce fait est confirmé par les résultats d'analyse. Par contre, l'acétal où R = C_4H_9 a été obtenu très pur sans difficulté.

Méthoxy-1 tétrahydropyranyloxy-5 pentane :

$$C_4H_8\underset{\diagdown O \diagup}{CH}O(CH_2)_5OCH_3 \; ; \quad (C_{11}H_{22}O_3).$$

([35]) Hamonet, *C. R. Ac. Sc.*, 1904, **138**, 813.
([36]) Hamonet, *Bull. Soc. Chim.*, 1908 [4], **3**, 25.

Dans un tricol de 500 cm^3, on prépare 0,2 mol-g de magnésien que l'on condense avec 0,15 mol-g de CH_3OCH_2Cl (12 g), en refroidissant dans le mélange glace-sel. On traite ensuite de la manière habituelle. On obtient 6 g de butoxy-α tétrahydropyranne, puis à 128°-132° sous 17 mm on recueille 38 g d'un mélange de chloro-acétal et du dérivé méthoxylé attendu. Une série de rectifications soignées nous ont permis d'isoler 36 g d'un produit dont la fraction de cœur présente les constantes :

E_{19} : 133°, $n_D^{23°}$: 1,4438, $d_4^{23°}$: 0,969 ; RM. calc. : 55,74, obsv. : 55,34 assez voisines de celles déjà publiées [10].

C'est un liquide assez mobile, incolore ; Rdt : 88 p. 100.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 65,34 ; tr. : 64,22. — Calc. : H, 10,89 ; tr. : 10,73.

Ethoxy-1 tétrahydropyranyloxy-5 pentane :

$$C_4H_8\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH}O(CH_2)_5OC_2H_5 \; ; \quad (C_{12}H_{24}O_3).$$

A partir de 0,2 mol-g de magnésien et 0,15 mol-g de $ClCH_2OC_2H_5$ on a obtenu 30 g d'un mélange de chloro-acétal et dérivé éthoxylé. On isole ce dernier par rectification soignée. Rdt : 90 p. 100. La fraction de cœur présente les constantes :

E_{17} : 136°, $n_D^{19°}$: 1,4458, $d_4^{20°}$: 0,961 ; RM. calc. : 59,71, obsv. : 59,87.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 66,66 ; tr. : 65,52. — Calc. : H, 11,11 ; tr. : 11,01.

Butoxy-1 tétrahydropyranyloxy-5 pentane :

$$C_4H_8\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH}O(CH_2)_5OC_4H_9 \; ; \quad (C_{14}H_{28}O_3).$$

On prépare 0.2 mol-g de magnésien que l'on condense avec 0,15 mol-g de $ClCH_2OC_4H_9$ (18,3 g) ; on a obtenu, outre les têtes, 26 g d'un produit passant à 110°-114° sous 1 mm, c'est le composé cherché. Rdt : 71 p. 100. Il présente les constantes suivantes :

$E_{0,4}$: 110°, $n_D^{23°}$: 1,4436, $d_4^{23°}$: 0,930 ; RM. calc. : 69,60, obsv. : 69,57.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 68,85 ; tr. : 68,91. — Calc. : H, 11,47 ; tr. : 11,44.

Passage aux monoéthers du pentane diol-1-5. — Les acétals éthers-oxydes, chauffés avec PO_4H_3, se coupent [10] en donnant le dihydropyranne-2-3 et les alcoxy-1 pentanol-5 :

$$C_4H_8\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CH}O(CH_2)_5OR \xrightarrow[PO_4H_3]{} RO(CH_2)_5OH + C_5H_8O.$$

Cette réaction, très simple, fournit avec des rendements intéressants (80 à 85 p. 100) les monoéthers du pentane diol-1-5. Nous avons déjà mentionné la préparation des monoéthers $RO(CH_2)_4OH$ du butane diol-1-4. Voici le mode opératoire suivi : l'acétal éther-oxyde est mis dans un ballon à distiller avec 1 p. 100 en poids de PO_4H_3 à 85 p. 100, on chauffe lentement et progressivement au bain métallique, qu'on maintient ainsi pendant 2 à 3 heures entre 180° et 220°, ce qui permet le départ du dihydropyranne, après quoi on distille sous vide l'alcoxy-pentanol. Ces monoéthers de glycols sont des liquides mobiles et incolores :

$$RO(CH_2)_5OH$$

R	E	n_D	d_4	Rdt p. 100
CH_3 (10) . .	100°/21	$26°1,4262$	$25°0,919$	85
C_2H_5 . . .	110°-111°/20	$20°1,4299$	$21°0,901$	85
C_4H_9 (19) . .	129°/20	$26°1,4353$	$24°0,892$	80

Condensation avec les halogénures allyliques et benzyliques. — 1) *Halogénures allyliques. Condensation.* — Les organo-magnésiens réagissent énergiquement sur ces halogénures, mais les résultats ne sont simples que dans le cas de : $CH_2 = CR - CH_2X$ où $R = H$ et CH_3. Après avoir préparé : $C_4H_8CHO(CH_2)_4CH_2CR = CH_2$, nous sommes passés aux alcools primaires éthyléniques :

$$CH_2 = CR(CH_2)_4CH_2OH,$$

dont l'obtention est d'ailleurs difficile. Le magnésien est préparé dans un plus grand volume de tétrahydrofuranne. On le refroidit énergiquement et lui ajoute le dérivé halogéné dilué de tétrahydrofuranne. L'addition est faite lentement, la réaction étant très énergique. Après addition, on porte à reflux, puis hydrolyse. Il se fait un peu de produits de duplication. Les acétals éthyléniques 1-6 sont des liquides

incolores, stables dans les conditions habituelles (leur purification n'a pas été poussée car on s'est préoccupé d'obtenir les alcools éthyléniques 1-6).

Tétrahydropyranyloxy-7-heptène-1 :

$$C_4H_8CHO(CH_2)_5CH=CH_2 \quad ; \quad (C_{12}H_{22}O_2).$$
$$\quad\quad\quad

$CH_2=C(R)(CH_2)_5OH$.

R	E	n_D	d_4	Rdt p. 100	F. Phé. Ur.
H	79°-80°/16	$20°_1,4400$	$20°_0,851$	89	41,5°
CH_3	89°-90°/14	$23°_1,4489$	$23°_0,853$	84	34,5°

Nous avons préparé l'acétate et la phényluréthanne.

Heptène-6 ol-1 : $CH_2=CH.(CH_2)_5OH$; $(C_7H_{14}O)$. — Dans un ballon à distiller on mélange 39 g d'acétal avec 0,35 g de PO_4H_3 à 85 p. 100, le tout est chauffé lentement et progressivement au bain métallique. Vers 175°-180°, on diminue considérablement la vitesse de chauffage, il passe surtout du dihydropyranne. A la fin de l'opération la température monte et on obtient de l'alcool et du dihydropyranne qui passent ensemble. On distille la fraction qui passe entre 84° et 85° sous 20 mm, la fraction lourde résiduelle est à nouveau traitée par PO_4H_3. On obtient finalement 20 g d'alcool. Rdt : 89 p. 100. La fraction de cœur présente les constantes indiquées dans le tableau. RM. calc. : 35,39, obsv. : 35,38.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 73,68 ; tr. : 73,40. — Calc. : H, 12,28 : tr. : 12,17.

Acétate d'heptène-6 ol-1 :

$$CH_3COO(CH_2)_5\ CH=CH_2\ ;\quad (C_9H_{16}O_2).$$

Il est obtenu par chauffage de l'alcool avec $(CH_3CO)_2O$. Par rectification on obtient 8 g d'ester passant à 84°-86° sous 16 mm. Rdt : 90 p. 100. C'est un liquide incolore, inodore, présentant les constantes ci-dessous :

E_{21} : 85°-86°, $n_D^{19°}$: 1,4293, $d_4^{19°}$: 0,907 ; RM. calc. : 44,53, obsv. : 44,96.

Phényluréthanne $(C_{14}H_{19}O_2N)$.

F = 41°5 (tube capillaire), aiguilles (éther de pétrole).

Anal. : Calc. p. 100 : N, 6,00. — Tr. : 6,02.

Bromo-2 heptène-1 ol-7 : $CH_2=CBr.(CH_2)_5OH$; $(C_7H_{13}OBr)$. — On traite 19 g d'heptène-6 ol-1 (0,16 mol-g) dilué de deux fois son volume d'éther anhydre et refroidit dans un mélange glace-sel par 30 g de brome sec (0,332 mol) de façon que la température ne s'élève pas au-dessus de 15°. On laisse ensuite deux heures pour que la réaction s'achève. L'alcool dibromé brut est ensuite chauffé avec C_2H_5ONa qui

enlève BrH. On obtient ainsi à 112°-116° sous 13 mm, 22,5 g de produit pur. Rdt : 70 p. 100, présentant les constantes :

E_{12} : 116°, $n_D^{16°}$: 1,4902, $d_4^{16°}$: 1,295 ; RM. calc. : 44,35, obsv. : 44,82.

Anal. : Calc. p. 100 : Br, 41,45. — Tr. : 41,82.

Heptyne-6 ol-1 : $CH{\equiv}C.(CH_2)_5OH$; ($C_7H_{12}O$). — Il a été préparé en traitant le bromo-hepténol par NH_2Na dans NH_3 liquide selon la technique de Vaughn et coll. ([37]). A partir de 26 g de :

$$CH_2 = CBr(CH_2)_5OH,$$

on obtient 12 g d'heptyne-6 ol-1, Rdt : 75 p. 100, distillant à 85°-87° sous 12 mm. Il donne avec le nitrate d'argent alcoolique un précipité blanc. Les constantes de la fraction de cœur sont :

E_{14} : 87°5, $n_D^{22°}$: 1,4515, $d_4^{22°}$: 0,892 ; RM. calc. : 34,06, obsv. : 33,82.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 75,00 ; tr. : 75,30. — Calc. : H, 10,71 ; tr. : 10,79.

Phényluréthanne ($C_{14}H_{17}O_2N$). — Aiguilles de l'éther de pétrole. F = 56° (tube capillaire).

Anal. : Calc. p. 100 : N, 6,06. — Tr. : 6,07.

Méthyl-2 heptène-1 ol-7 : $CH_2 = C.(CH_3)(CH_2)_5OH$ ($C_8H_{16}O$). — A partir de 33 g d'acétal et 0,3 g de PO_4H_3 à 85 p. 100 on a obtenu 16 g d'un produit passant à 89°-90° sous 15 mm. Rdt : 84 p. 100. C'est un liquide incolore, mobile, d'une odeur agréable. La fraction de cœur présente les constantes suivantes :

E_{14} : 89°-90°, $n_D^{23°}$: 1,4498, $d_4^{23°}$: 0,853 ; RM. calc. : 40,21, obs. : 40,27.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 75,00 ; tr. : 75,57. — Calc. : H, 12,50 ; tr. : 12,51.

Phényluréthanne ($C_{15}H_{21}O_2N$). — Fines aiguilles de l'éther de pétrole ; F = 34°5 (tube capillaire).

Anal. : Calc. p. 100 : N, 5,60. — Tr. : 5,70.

Condensation avec les halogénures de benzyle. — La réaction :

$$C_4H_8\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CHO}(CH_2)_4MgCl + XCH_2C_6H_5 \rightarrow C_4H_8\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CHO}(CH_2)_5H_6H_5$$

se fait bien avec X = Cl ou Br, mais il convient d'ajouter le magnésien à l'halogénure pour réduire la proportion de dibenzyle formé. Toutefois, l'acétal formé se décompose à la distillation et il est préfé-

([37]) Vaughn, Vogt et Newland, *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 2120.

rable de la scinder à l'aide de PO_4H_3 pour avoir le phényl-1 pentanol-5.

Phényl-1 pentanol-5 : $C_6H_5.(CH_2)_5OH$; $(C_{11}H_{16}O)$. — A 0,1 mol-g de $C_6H_5CH_2X$ (X = Cl ou Br) dilué de deux volumes de tétrahydrofuranne et refroidit dans la glace, on ajoute lentement 0,1 mol-g de magnésien. Quand tout est introduit, on porte à reflux 1 heure. On termine comme d'habitude. Le produit débarrassé des impuretés subit une décomposition importante, aussi a-t-on préféré le couper par l'acide phosphorique. On recueille entre 140° et 146° sous 15 mm un liquide incolore, qui, rectifié, donne 6 g de produit soit un rendement de 37 p. 100. Les constantes de la fraction de cœur sont :

E_{19} : 146°, $n_D^{20°}$: 1,5304, $d_4^{20°}$: 0,993 ; RM. calc. : 50,93, obsv. : 51,04. Constantes en bon accord avec la littérature [38].

Phényluréthanne $(C_{18}H_{21}O_2N)$. — Cristaux de l'éther de pétrole. F = 67° (tube capillaire).

Anal. : Calc. p. 100 : N, 4,94. — Tr. : 5,14.

En terminant l'exposé de ces réactions magnésiennes, nous devons signaler un essai de duplication du magnésien, réalisé pour voir dans quelle mesure la réaction de Wurtz a tendance à se produire et le cas échéant pour obtenir l'octane diol-1-8.

$$2\,C_4H_8\underset{\diagdown O \diagup}{CHO}(CH_2)_4Cl + Mg \rightarrow C_4H_8\underset{\diagdown O \diagup}{CHO}(CH_2)_8O\underset{\diagdown O \diagup}{CH}-C_4H_8 \rightarrow HOH(CH_2)_8OH$$

Malgré l'emploi d'un excès d'acétal chloré et un chauffage prolongé on n'a obtenu que des traces de produit de duplication. Celui-ci chauffé avec 1 p. 100 de PO_4H_3 donne un produit qui recristallisé dans le mélange éther de pétrole + benzène fond à 58°, ce qui l'identifie à l'octane diol [39] [40]. Le rendement atteint à peine 2 p. 100.

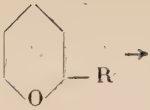
QUATRIÈME PARTIE

Préparation et étude des glycols-1-5.

Les méthodes de préparation des glycols-1-5 sont peu nombreuses et manquent de généralité. R. Paul les obtient à partir des alcoyl-tétrahydropyrannes [41].

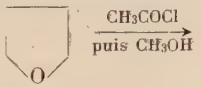
---

[38] Braun, *Ber. Chem. Gesells.*, 1911, **44**, 2867-2873.
[39] Bouveault et Blanc, *Bull. Soc. Chim.*, 1904 [3], **31**, 1204.
[40] Loebe, *Mon. f. Chem.*, 1903, **24**, 403.
[41] R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1935 [5], **2**, 311.



$$\rightarrow R.CHOH.(CH_2)_4OH$$

L'étude précédente a montré que le tétrahydrofuranne peut constituer une excellente matière première pour de telles synthèses :



$$\xrightarrow[\text{puis } CH_3OH]{CH_3COCl} HO(CH_2)_4Cl \rightarrow C_4H_8CHO(CH_2)_4Cl.$$

L'acétal chloré donne, en effet, un magnésien qui peut être condensé avec CH_2O, un aldéhyde ou une cétone quelconque d'où la possibilité d'obtenir des glycols 1-5 (primaires-primaires, primaires-secondaires, primaires-tertiaires) très variés (saturés, éthyléniques, aromatiques) :

$$C_4H_8CHO(CH_2)_4MgCl + O=C\begin{matrix}R'\\R\end{matrix} \xrightarrow{HOH} C_4H_8CHO(CH_2)_4C\begin{matrix}R'\\OH\\R\end{matrix} \qquad (I)$$

$$\xrightarrow{PO_4H_3} HO(CH_2)_4C\begin{matrix}R'\\OH\\R.\end{matrix}$$

Il nous a été possible d'aborder ainsi l'étude de la stabilité de ces glycols — étude que rend particulièrement intéressante la position 1-5 des hydroxyles — en fonction de la classe de l'alcool et de la nature des radicaux hydrocarbonés.

Ce mode de préparation des glycols est très général ; il repose sur la coupure des acétals-alcools (I) par 1 p. 100 de PO_4H_3. La réaction se fait entre 180° et 220° à la pression ordinaire ou sous vide. Bien entendu, à côté du glycol et selon sa stabilité, il peut se former des produits de déshydratation (produits éthyléniques ou de cyclisation).

Les résultats obtenus sont exposés en trois chapitres comportant la préparation et les propriétés :

a) des glycols-1-5 saturés primaires-secondaires,
b) des glycols-1-5 saturés primaires-tertiaires,
c) des glycols-1-5 éthyléniques.

CHAPITRE PREMIER

Glycols-1-5 saturés primaires-secondaires.

Préparation. — La coupure des acétals-alcools par chauffage avec 1 p. 100 de PO_4H_3 libère du dihydropyranne. Le glycol résiduel est distillé sous vide. Nous avons ainsi préparé :

R — $CHOH(CH_2)_4OH$.

R	E	n_D	d_4	Rdt p. 100
— CH_3 . .	135°/16	$20°_1,4528$	$20°_0,971$	85
— C_3H_7. .	145°-148°/15	$16°_1,4500$	$16°_0,946$	88
— C_6H_{13} .	136°/0,2	$21°_1,4582$	$21°_0,914$	40

Hexane diol-1-5 : $CH_3.CHOH.(CH_2)_4OH$; $(C_6H_{14}O_2)$. — Dans un ballon à distiller, on place 37 g de l'acétal-alcool décrit précédemment avec 0,35 g de PO_4H_3 à 85 p. 100. On chauffe doucement et progressivement au bain métallique à la pression ordinaire. Dès qu'on atteint 175°, on réduit la vitesse d'échauffement et maintient entre 180° et 200°, le dihydropyranne distille. Quand la distillation cesse, on passe sous vide. On obtient, après rectification, 18 g de $CH_3CHOH(CH_2)_4OH$. Rdt : 86 p. 100. RM. calc. : 32,94, obsv. : 32,80. Constantes trouvées en bon accord avec la littérature ([42]) ([42a]).

Octane diol 1-5 : $C_3H_7.CHOH.(CH_2)_4OH$; $(C_8H_{18}O_2)$. — 58 g d'acétal-alcool sont scindés comme précédemment. Après rectification, on obtient 31 g de $C_3H_7CHOH(CH_2)_4OH$ qui passe à 145°-148° sous 15 mm. Rdt : 88 p. 100. Les constantes du tableau s'écartent légèrement de celles qu'indique la littérature pour ce composé ([43]).

RM. calc. : 42,20, obsv. : 41,83.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 65,75 ; tr. : 65,47. — Calc. : H, 12,32 ; tr. : 12,32.

Undécane diol-1-5 : $C_6H_{13}.CHOH.(CH_2)_4OH$; $(C_{11}H_{24}O_2)$. — Nous avons signalé que la préparation de l'acétal-alcool, qui est indistillable sans décomposition, fournit directement l'undécane-diol brut avec un rendement global de 40 p. 100 à partir de l'heptanal.

C'est un liquide incolore très visqueux, qui cristallise au bout de quelques mois en fines paillettes blanches. Recristallisées dans l'éther de pétrole, elles fondent à 35°5 (tube capillaire). Les constantes indiquées ont été prises sur le liquide en surfusion.

RM. calc. : 56,86, obs. : 55,90.

Analyse des cristaux : Calc. p. 100 : C, 70,21 ; tr. : 69,54. — Calc. : H, 12,88 ; tr. : 12,25. Ces cristaux sont hygroscopiques.

([42]) Lipp, *Ber. Chem. Gesells.*, 1885, **18**, 3282.

([42a]) Frœbe et Hochstatter, *Mon. f. Chem.*, 1902, **23**, 1090.

([43]) R. Paul, *C. R. Ac. Sc.*, 1938, **206**, 1028.

Propriétés. — Ces glycols-1-5 sont stables à la distillation. La position des deux groupes OH et la facilité avec laquelle les cycles à 6 atomes se forment ont permis aux différents auteurs [42] [44] [45] [46] de prévoir la formation des éthers-oxydes internes. Le produit principal de cette déshydratation interne est un alcoyl tétrahydropyranne. Comme agent de déshydratation, nous avons utilisé SO_4H_2, l'alumine activée et principalement PO_4H_3 à 85 p. 100 qui nous a donné des produits purs et moins de réactions secondaires. Il convient de faire remarquer que si les glycols sont obtenus par coupure des acétals-alcools avec PO_4H_3, ce dernier est alors utilisé à raison de 1 p. 100. La déshydratation-cyclisation exige, par contre, une quantité plus importante de l'ordre de 10 p. 100. La déshydratation des glycols-1-5 n'est simple qu'en apparence ; les rendements en produits cyclisés sont faibles, et on obtient beaucoup de diéthyléniques. SO_4H_2 nous a donné des résultats comparables à ceux que donne PO_4H_3, pour le premier terme : hexane diol-1-5. Pour les termes plus élevés, son emploi est moins bon. Dans le cas de l'octane diol-1-5, nous avons obtenu de bons résultats avec l'alumine activée, dans ces conditions l'undécane diol-1-5 ne se cyclise que partiellement, PO_4H_3 donne de bons résultats avec les premiers termes, mais avec les termes supérieurs, il y a formation de carbures diéthyléniques. Les rendements en produits de cyclisation et leurs constantes sont donnés dans le tableau suivant :

$$CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH - R$$
$$\underbrace{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}_{O}$$

R	E	n_D	Rdt p. 100
$-CH_3$ . . .	103°-104°/759	$^{20°}1,4182$	48
$-C_3H_7$ . .	152°-153°/760	$^{19°}1,4328$	31
$-C_6H_{13}$ . .	103°/19	$^{18°}1,4448$	30

α méthyl-tétrahydropyranne : R = CH_3. — Dans un petit ballon à distiller, on introduit 7,2 g d'hexane diol-1-5 avec 0,7 g de PO_4H_3 à 85 p. 100. On chauffe lentement et progressivement au bain métallique

(44) Wallach, *Liebig's Ann.*, 1893, **275**, 145.
(45) Franke et Kohn, *Mon. f. Chem.*, 1907, **28**, 997.
(46) Dœuvre, *Bull. Soc. Chim.*, 1929 [4], **45**, 351.
(47) R. Paul et H. Normant. *Bull. Soc. Chim.*, 1943, **10**, 484.

de façon à avoir une distillation très lente (durée 3 heures). Le distillat se sépare en deux couches. La couche aqueuse est extraite à l'éther, on réunit les fractions organiques et sèche sur SO_4Na_2 ; on chasse l'éther puis distille à la pression ordinaire. Au début passent quelques gouttes de produit léger, puis on observe un palier à 101°-104° sous 759 mm 2,8 g. Rdt : 48 p. 100. La fraction de cœur présente les constantes indiquées, elles sont en bon accord avec la littérature ([42]) ([45]) ([47]). RM. calc. : 29,35, obsv. : 29,36.

α *propyl-tétrahydropyranne :* $R = C_3H_7$. — Obtenu comme précédemment.

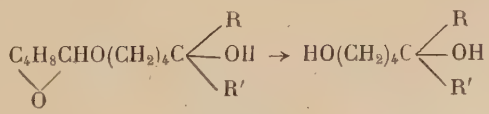
α n-*hexyl-tétrahydropyranne :* $R = C_6H_{13}$. — Préparé dans des conditions analogues à partir de 15 g undécandiol et 10 de PO_4H_3, on obtient 8 g d'un mélange passant entre 98° et 109° sous 20 mm soit un taux de déshydratation de 70 p. 100. On dilue le tout par l'éther anhydre et ajoute du brome jusqu'à légère teinte jaune. On laisse reposer, lave avec 3 gouttes de NaOH, puis à l'eau et sèche sur $CaCl_2$. On chasse l'éther, puis distille sous vide. On obtient 4 g d'un produit passant à 100°-103° sous 19 mm. Rdt : 30 p. 100. Il s'est donc formé 40 p. 100 environ de produits éthyléniques.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 77,64 ; tr. : 78,10. — Calc. : H, 12,94 ; tr. : 12,99.

CHAPITRE II

Glycols primaires-tertiaires-1-5 saturés.

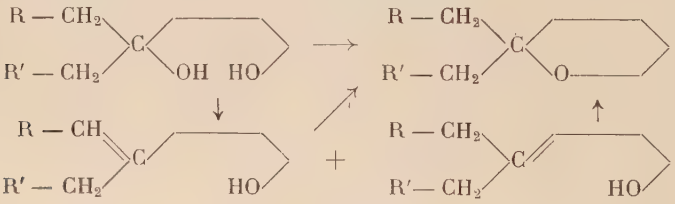
Préparation. — Dans ce cas, on doit réaliser la coupure des acétals-alcools :



par PO_4H_3 sous vide pour soustraire rapidement le glycol formé à l'action de la chaleur et de l'acide et ceci d'autant plus que les radicaux R, R′ sont plus lourds. Il est impossible d'éviter toutefois la déshydratation partielle de ces glycols. Le tableau suivant donne les caractéristiques des produits obtenus :

R	R′	E	n_D	d_4	Rdt p. 100
— CH_3	— CH_3	93°/0,5	$^{22°}$1,4556	$^{22°}$0,967	75
— CH_3	— C_2H_5	103°/0,5	$^{19°}$1,4605	$^{19°}$0,961	63
— C_2H_5	— C_2H_5	106°-107°/0,4	$^{18°}$1,4660	$^{18°}$0,958	73

Propriétés. — Il est bien connu que les glycols primaires-tertiaires-1-5 sont déjà partiellement déshydratés par distillation à la pression ordinaire ([15]). La coupure des acétals-alcools tertiaires par l'acide phosphorique sous pression atmosphérique, donne avec des rendements très intéressants les alcools éthyléniques. Ces alcools se forment à côté des glycols même quand la coupure est faite sous vide. Les transformations possibles pouvant être schématisées :



(deux isomères si R ≠ R′).

Dans le cas le plus général il peut donc se former un mélange de trois alcools éthyléniques, difficilement séparables par distillation. Les constantes indiquées dans le tableau suivant correspondent à des mélanges :

R	E	n_D	d_4	Rdt p. 100
$C_7H_{14}O$ . . .	79°/15	$^{18°}$1,4482	$^{18°}$0,861	84
$C_8H_{16}O$ . . .	95°-96°/18	$^{18°}$1,4541	$^{18°}$0,862	68
$C_9H_{18}O$ . . .	106°-108°/18	$^{17°}$1,4577	$^{17°}$0,870	74

L'obtention d'un alcool éthylénique défini β ou γ (en dehors de l'isomérie géométrique) fait appel à des méthodes excellentes et sûres ([47]) ([48]). Toutefois, on peut obtenir directement ces alcools éthyléniques (ou des mélanges d'isomères) à partir des acétals-alcools sans isoler au préalable le glycol-1-5, ils se forment toujours dans la préparation des glycols, on a observé des pourcentages allant jusqu'à 20-25 p. 100. Pour les obtenir quantitativement, il est plus avantageux de chauffer sous pression atmosphérique, les acétals-alcools correspondants avec 1 p. 100 de PO_4H_3, le rendement en alcool éthylénique atteint alors 70 à 84 p. 100.

Nous verrons successivement :
a) le passage des acétals-alcools aux alcools éthyléniques;
b) le passage des glycols aux alcoyls tétrahydropyrannes;
c) la cyclisation des alcools éthyléniques.

Passage des acétals-alcools aux alcools éthyléniques.

Méthyl-2 hexène-2 ol-6 $(CH_3)_2 : C=CH-(CH_2)_3OH$; $(C_7H_{14}O)$. — Dans un ballon à distiller on met 31 g d'acétal-alcool avec 0,3 g de PO_4H_3. On chauffe doucement et progressivement au bain métallique de façon à réaliser une distillation très lente. Au début, il passe le dihydropyranne, puis on obtient un distillat qui se sépare en deux couches. La couche inférieure est extraite à l'éther. Les portions organiques sont séchées sur sulfate de sodium. On obtient 13,5 g d'alcool. Rdt : 84 p. 100. La coupure sous 16 mm avait donné un rendement de 24 p. 100. On a un alcool unique déjà obtenu à l'état impur par Franke et Kohn ([45]). C'est un liquide incolore, mobile, d'odeur agréable. La fraction de cœur présente les constantes suivantes :

$E_{15} : 79°$, $n_D^{18°}$: 1,4482, $d_4^{18°}$: 0,861 ; RM. calc. : 35,38, obsv. : 35,33.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 73,68 ; tr. : 73,51. — Calc. : H, 12,28 ; tr. : 12,18.

Phényluréthanne. — Fines aiguilles (éther de pétrole), F = 36° (tube capillaire).

Anal. : $(C_{14}H_{18}O_2N)$. Calc. p. 100 : N, 6,00. — Tr. : 6,12.

Méthyl-3 heptène (2 et 3) ol-7 : $C_2H_5-C(CH_3)=CH-(CH_2)_3OH$; $CH_3CH=C(CH_3)-(CH_2)_4OH$; $(C_8H_{16}O)$. — On a traité comme ci-dessus 40 g d'acétal-alcool avec 0,4 g de PO_4H_3. Le produit obtenu se sépare en deux couches, que l'on sépare, extrait à l'éther la couche inférieure, sèche sur SO_4Na_2. On obtient : 2 g d'époxyde $E_{18} : 50°$. Rdt : 9 p. 100, 8,5 g $E_{19} : 95°$-96° qui sont les alcools éthyléniques cherchés. Rdt : 68 p. 100,

([48]) R. Paul et O. Riobé, *C. R. Ac. Sc.*, 1947, **224**, 474.

et 5 g de glycol qui est entraîné par l'alcool. Rdt : 18 p. 100. La fraction 95°-96° sous 19 mm rectifiée, présente les constantes indiquées dans le tableau. RM. calc. : 40,21, obsv. : 40,18. Liquide d'odeur agréable, mais moins forte que celle du terme précédent.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 75,00 ; tr. : 74,00. — Calc. : H, 12,50 ; tr. : 12,68. La phényluréthanne ne cristallise pas.

Ethyl-3 heptènes (2 et 3) ol-7 $(C_2H_5)_2C = CH(CH_2)_3OH$ $CH_3CH = C(C_2H_5),CH_2OH$; $(C_9H_{18}O)$. — A partir de 15 g d'acétal alcool, et 0,15 g de PO_4H_3, on a obtenu 2 g, E_{17} : 61° d'αα diéthyl-tétrahydropyranne, 6,5 g. E_{18} : 104°-109° des alcools éthyléniques. Rdt : 74 p. 100. Le mélange d'isomères constitue un liquide incolore, mobile, d'une odeur agréable.

RM. calc. : 44,83 ; obsv. : 44,44.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,05 ; tr. : 76,11. — Calc. : H, 12,67 ; tr. : 12,65. — Calc. : O, 11,27 ; tr. : 11,56.

La phényluréthanne n'a pas cristallisé.

Passage aux alcoyls-tétrahydropyrannes.

La formation du cycle pyrannique peut se faire par déshydratation directe du glycol-1-5 ou par cyclisation de l'alcool éthylénique comme on l'a indiqué dans le tableau schématique. Il est bien difficile de savoir si ces réactions se font simultanément ou successivement. De toutes façons on s'est placé dans des conditions telles que l'alcool éthylénique éventuellement formé se cyclise.

Le glycol, mélangé à 10 p. 100 en poids de PO_4H_3 à 85 p. 100 a été soumis à un chauffage lent à 170°-180°. Le distillat forme deux couches ; la fraction organique est séparée, séchée et distillée. On obtient ainsi les dialcoyls-tétrahydropyrannes avec des rendements de 70 à 80 p. 100. Ce sont des liquides mobiles à odeur forte, non miscibles à l'eau.

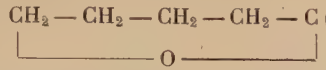
Diméthyl-2-2 tétrahydropyranne :

$$CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C(CH_3)_2 \; ; \; (C_7H_{14}O).$$
$$\underset{\text{O}}{\text{└──────┘}}$$

Dans un ballon, on met 7 g de méthyl-2 hexanediol-2-6 et 0,7 g de PO_4H_3. On chauffe à douce ébullition de façon que le produit distille très lentement (2 heures). Le distillat se sépare en deux couches. On extrait à l'éther la couche aqueuse, sèche sur CO_3K_2. On obtient par rectification 4,5 g passant à 119°-120° sous 760 mm. Rdt : 80 p. 100. La fraction de cœur présente les constantes :

E_{760} : 119°-120°, $n_D^{18°}$: 1,4272, $d_4^{18°}$: 0,865 ; RM. calc. : 33,98, obsv. : 33,82. Ces constantes sont en bon accord avec la littérature [45].

Méthyl-2 éthyl-2 tétrahydropyranne :



$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C(C_2H_5)(CH_3)$; $(C_8H_{16}O)$.

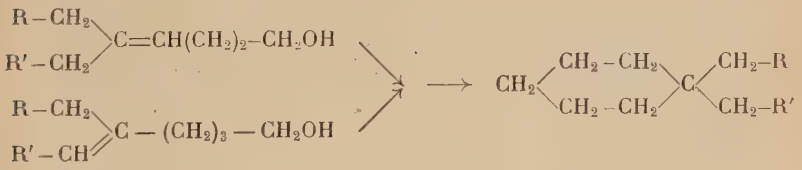
On traite comme précédemment 5 g de glycol additionnés de 0,5 g de PO_4H_3. On a obtenu 3 g. Rdt. : 70 p. 100 de produit qui rectifié passe à 145°-146° sous 755 mm. La fraction de cœur présente les constantes :

E_{755} : 145°-146°, $n_D^{22°}$: 1,4362, $d_4^{22°}$: 0,878, RM. calc. : 38,60, obsv. : 38,14.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 75,00; tr. : 75,06. — Calc. : H, 12,50; tr. : 12,44. — Calc. : O, 12,50; tr. : 12,63.

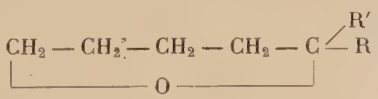
Cyclisation des alcools primaires γ et δ éthyléniques.

Rappelons que la distillation à la pression ordinaire des glycols-1-5 primaires-tertiaires, ainsi que la coupure des acétals-alcools tertiaires à la pression ordinaire ou sous vide, donnent toujours des alcools éthyléniques 1-4 ou 1-5 suivant les radicaux. Le produit (ou le mélange d'alcools éthyléniques) ainsi obtenu est cyclisable en époxyde 1-5. Il a été montré dans d'autres cas ([49]) ([50]) que la cyclisation des alcools éthyléniques est possible. Il apparaît que le pont oxydique s'établit entre la fonction alcool primaire et le carbone le plus substitué. Dans le cas présent le carbone le plus substitué est en position 5 et nous avons toujours obtenu le composé tétrahydropyrannique à l'exclusion du tétrahydrofurannique.



L'acide phosphorique à 85 p. 100 ajouté dans la proportion de 10 p. 100 s'est révélé ici encore le meilleur agent de cyclisation.

Voici les constantes des produits obtenus :



([49]) R. Paul et H. Normant, *Bull. Soc. Chim.*, 1944, **11**, 365.
([50]) Colonge et Lagier, *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **1**, 15.

R	R′	E	n_D	d_4	Rdt p. 100 alc. éth.	Rdt p. 100 glyc.
$-CH_3$	$-CH_3$	118°-120°/760	$20°$ 1,4264	$18°$ 0,865	85	80
$-CH_3$	$-C_2H_5$	145°-146°/755	$22°$ 1,4362	$22°$ 0,878	78	70
$-C_2H_5$	$-C_2H_5$	61°/17	$21°$ 1,4438	$22°$ 0,880	80	—

Diméthyl-2-2 tétrahydropyranne : $R = R' = CH_3$; $(C_7H_{14}O)$. — Dans un ballon on met 7 g de $(CH_3)_2C=CH(CH_2)_3OH$ avec 0,7 g de PO_4H_3. On chauffe au bain métallique de façon à avoir une distillation très lente. Le produit obtenu, rectifié passe à 119°-120° sous 760 mm et présente les mêmes constantes que le produit provenant de la cyclisation du glycol correspondant. Nous en obtenons 6 g. Rdt. : 86 p. 100.

Méthyl-2 éthyl-2 tétrahydropyranne : $R=CH_3, R'=C_2H_5$; $(C_8H_{16}O)$. — 8 g du mélange des alcools éthyléniques et 0,8 g de PO_4H_3 sont traités comme précédemment, on obtient 6,2 g. Rdt. : 78 p. 100.

L'époxyde 1-5 obtenu est identique au composé déjà décrit.

Diéthyl-2-2 tétrahydropyranne :

$$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C(C_2H_5)_2, R=R'=C_2H_5 ; \quad (C_9H_{18}O).$$
$$\underset{\text{O}}{\text{└──────┘}}$$

A partir de 10 g du mélange des éthyl-3 hepténols-1 et de 1 g de PO_4H_3, on obtient 8 g de produit. Rdt : 80 p. 100. La fraction de cœur présente les constantes du tableau. RM. calc. : 43,22, obsv. : 42,80.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,05 ; tr. : 76,55. — Calc. : H, 12,67 ; tr. : 12,53. Calc. : O, 11,56 ; tr. : 11,24.

Cyclisation du phényl-1 pentane diol-1-5.

Le glycol $C_6H_5CHOH(CH_2)_4OH$ bien que primaire-secondaire se rapproche plus, dans son comportement, des glycols primaires-tertiaires, ce qui est normal étant donné la mobilité du groupe OH en α du noyau benzénique.

Phényl-1 tétrahydropyranne :

$$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH-C_6H_5 ; \quad (C_{11}H_{14}O).$$
$$\underset{\text{O}}{\text{└──────┘}}$$

6 g de phényl-1 pentane diol-1-5 sont chauffés avec 0,6 g de PO_4H_3 sous le vide de la trompe de façon à avoir une distillation très lente (durée 2 heures environ). La couche organique séchée sur CO_3K_2 est distillée, fournit 3,9 g. Rdt : 70 p. 100 de produit bouillant à 115° sous 13 mm. La fraction de cœur présente les constantes ci-dessous :

E_{13} : 115°, $n_D^{16°}$: 1,5286, $d_4^{16°}$: 1,017 ; RM. calc. : 48,85, obsv. : 49,07.

Constantes en bon accord avec la littérature [43].

CHAPITRE III

Glycols-1-5 éthyléniques-6.

Préparation. — En principe les acétals-alcools :

$$C_4H_8\underset{\diagdown\,O\,\diagup}{CHO}(CH_2)_4CHOH.CH=CH.R$$

donnent par coupure à PO_4H_3, les glycols éthyléniques :

$$R.CH=CH.CHOH(CH_2)_4OH,$$

la fonction alcool en α d'une double liaison présente une mobilité comparable à celle des alcools tertiaires. Toutefois la coupure du premier terme (R = H) se fait très bien et avec un rendement excellent. Rdt : 93 p. 100. La stabilité du glycol obtenu est supérieure à celle des glycols primaires-tertiaires saturés, et comparable à celle des glycols primaires-secondaires ; il se cyclise aussi moins facilement que les glycols primaires-tertiaires saturés.

Heptène-6 diol-1-5 : CH_2=CH.CHOH.$(CH_2)_4OH$; ($C_7H_{14}O_2$). — 11 g d'acétal-alcool éthylénique sont ajoutés à 0,1 g de PO_4H_3. Le mélange est chauffé au bain métallique et sous vide à 180°-220° de façon à réaliser une distillation lente (durée 3 heures). Le distillat a donné 6,5 g de produit passant à 104°-107° sous 0,6 mm. C'est un liquide incolore, très visqueux, d'une odeur particulière et peu agréable, non miscible à l'eau. Rdt : 93 p. 100. Le cœur présente les constantes :

$E_{0,6}$: 105°-107°, $n_D^{16°}$: 1,4963, $d_4^{16°}$: 0,989 ; RM. calc. : 36,61, obsv. : 37,11.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 64,61 ; tr. : 65,13. — Calc. : H, 10,76 ; tr. : 11,04. — Calc. : O, 24,61 ; tr. : 24,23.

Les autres termes de la série, instables, seront étudiés au chapitre correspondant.

Les acétals-alcools éthyléniques homologues (R ≠ H) ne sont pas stables et ne permettent pas d'obtenir le glycol correspondant. Ce qui a été dit en série saturée reste valable ; il peut y avoir :

1) Déshydratation en alcool biéthylénique ;

2) Cyclisation en alcénylés tétrahydropyrannes ; cette cyclisation pouvant, du reste, être réalisée à partir des alcools biéthyléniques isolés.

Passage aux alcools biéthyléniques. — Le traitement par PO_4H_3 des acétals-alcools secondaires :

$$\begin{matrix} C_4H_8CHO(CH_2)_4.CHOH.CH=CH.R \\ \diagdown\!\diagup \\ O \end{matrix}$$

peut fournir directement des alcools diéniques conjugués :

$$R.CH=CH.CH=CH.(CH_2)_3OH,$$

ces alcools peu stables s'oxydent et se cyclisent facilement. Au cours de ces recherches H. Normant ([51]) en a donné un autre mode de préparation.

Octadiène4-6 ol-1 : $CH_3CH=CH.CH=CH.(CH_2)_3OH$; $(C_8H_{14}O)$. — 11 g d'acétal-alcool, éthylénique, mélangés à 0,1 g de PO_4H_3 sont chauffés au bain métallique lentement et progressivement sous un très bon vide. Il passe un liquide incolore qui se sépare en deux couches. On décante, extrait à l'éther la couche aqueuse, sèche la couche organique sur SO_4Na_2. On obtient 5 g de produit de cyclisation, et 2,5 g d'un liquide incolore, mobile, E_{18} : 104°-107°, Rdt : 40 p. 100, dont la fraction de cœur présente les constantes :

E_{18} : 105°-106°, $n_D^{22°}$: 1,4878, $d_4^{22°}$: 0,892 ; RM. calc. : 39,74, obsv. : 40,08. *Anal.* : Calc. p. 100 : C, 76,19 ; tr. : 74,86. — Calc. : H, 11,11 ; tr. : 10,48. — Calc. : O, 12,69 ; tr. : 14,81.

Constantes en bon accord avec celles que H. Normant a trouvées ([51]).

Les acétals-alcools tertiaires (I) ne sont pas isolables : par simple distillation ils se déshydratent, malgré les précautions prises et donnent les acétals biéthyléniques (II) :

$$\begin{matrix} C_4H_8CHO(CH_2)_4C(OH)(CH_3)CH=C(CH_3)_2 \\ \diagdown\!\diagup \\ O \end{matrix} \quad (I)$$

$$\rightarrow \begin{matrix} C_4H_8CHO(CH_2)_3CH=C(CH_3)CH=C(CH_3)_2 + (CH_3CO)_2O \\ \diagdown\!\diagup \\ O \end{matrix} \quad (II)$$

$$\rightarrow CH_3COO(CH_2)_3CH=C(CH_3)CH=C(CH_3)_2. \quad (III)$$

La coupure de l'acétal biéthylénique (II) par PO_4H_3 donne directement le produit de cyclisation de l'alcool biéthylénique attendu. Si au contraire, on coupe l'acétal par $(CH_3CO)_2O$, on obtient bien l'acétate de l'alcool biéthylénique (III) ; cet acétate, s'oxyde facilement au contact de l'air, comme les alcools biéthyléniques isolés dans la même série.

([51]) H. Normant, *C. R. Ac. Sc.*, 1955, **240**, 1111.

Acétate de diméthyl-2-4 octadiène-2-4 ol-8 :

$$CH_3COO(CH_2)_3CH=C(CH_3)CH=C(CH_3)_2 ; \quad (C_{12}H_{20}O_2).$$

On chauffe à reflux pendant 6 heures un mélange de 12 g d'acétal éthylénique et 8 g d'anhydride acétique. On chasse sous vide l'excès d'anhydride acétique et les autres produits légers résultant de la réaction. On obtient 6 g d'acétate. Rdt : 61 p. 100. C'est un liquide incolore passant à 112°-118° sous 13 mm. La fraction de cœur présente les constantes :

E_{13} : 115°-118°, $n_D^{21°}$: 1,4617, $d_4^{22°}$: 0,958 ; RM. calc. : 56,25, obsv. : 56,16.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 73,50 ; tr. : 72,72. — Calc. : H, 10,20 ; tr. : 10,00. — Calc. : O, 16,83 ; tr. : 17,80.

L'absence d'exaltation de la RM, et les résultats d'analyse appellent cependant des réserves sur cette structure.

Cyclisation de l'heptène-6 diol-1-5. — Il ne sera question que de :

$$CH_2=CH.CHOH.(CH_2)_4OH,$$

le seul glycol effectivement isolé. On a opéré avec 10 p. 100 de PO_4H_3.

Vinyl-2 tétrahydropyranne :

$$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH-CH=CH_2 ; \quad (C_7H_{12}O).$$
$$\underset{\text{O}}{\text{|}}\!\!_____\!\!\underset{\text{O}}{\text{|}}$$

A 7 g d'heptène-6 diol-1-5, on ajoute 0,7 g de PO_4H_3. On chauffe progressivement au bain métallique de façon que le produit passe très lentement (durée 2 à 3 heures). La fraction organique après traitement habituel fournit 3.5 g de produit rectifié. Rdt : 58 p. 100. La fraction de cœur présente les constantes :

E_{755} : 131°-133°, $n_D^{22°}$: 1,4446, $d_4^{22°}$: 0,885 ; RM. calc. : 33,51, obsv. : 33,65.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 75,00 ; tr. : 74,83. — Calc. : H, 10,71 ; tr. : 11,00. — Calc. : O, 14,28 ; tr. : 14,71.

C'est un liquide, mobile, incolore, d'une odeur particulière, oxydable à l'air (J. Ficini a préparé, depuis, dans notre laboratoire le même produit par un procédé différent).

Passage direct des acétals-alcools aux alcènes tétrahydropyrannes. — Le chauffage des acétals-alcools avec PO_4H_3 se traduit en dehors de la formation d'alcools biéthyléniques, par une cyclisation. Celle-ci se fait sans doute, par l'intermédiaire des diénols. L'exemple précédent plaide en faveur de cette hypothèse.

Propényl-2 tétrahydropyranne :

$$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH-CH=CH-CH_3 \; ; \quad (C_8H_{14}O).$$
$$\underbrace{\qquad\qquad O \qquad\qquad}$$

On ajoute à 11 g d'acétal-alcool éthylénique 0,1 g de PO_4H_3. On chauffe sous vide (15 mm) au bain métallique, lentement et progressivement de manière que la distillation soit lente, durée 2 heures. On obtient 3 g d'un liquide incolore, d'une odeur camphrée, passant à 55° sous 18 mm. Rdt : 50 p. 100. La fraction de cœur présente les constantes :

E_{18} : 55°, $n_D^{20°}$: 1,4526, $d_4^{20°}$: 0,886 ; RM. calc. : 38,12, obsv. : 38,38.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 76,19 ; tr. : 75,90. — Calc. : H, 11,11 ; tr. : 10,88. — Calc. : O, 12,69 ; tr. : 13,63.

Le produit est légèrement oxydable comme le montre l'analyse.

Méthyl-2 isocrotyl-2 tétrahydropyranne :

$$CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C\begin{matrix}CH_3\\ \diagdown\\ CH=C:(CH_3)_2\end{matrix} \; ; \quad (C_{10}H_{18}O).$$
$$\underbrace{\qquad\qquad O \qquad\qquad}$$

Obtenu comme précédemment à partir de 12 g d'acétal diéthylénique chauffés avec 0,1 g de PO_4H_3. On a obtenu 3,5 g d'un liquide incolore. Rdt : 46 p. 100. La fraction de cœur présente les constantes :

E_{17} : 69°, $n_D^{22°}$: 1,4568, $d_4^{22°}$: 0,884 ; RM. calc. : 47,37, obsv. : 47,38.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 77,92 ; tr. : 77,87. — Calc. : H, 11,68 ; tr. : 11,72. — Calc. : O, 10,39 ; tr. : 10,91.

Il est légèrement oxydable.

CONCLUSIONS

Le chloro-1 butanol-4, facile à préparer à partir du tétrahydrofuranne, s'est révélé un excellent agent de synthèse, si on bloque l'hydroxyle par le dihydropyranne. Nous avons pu réaliser, dans de bonnes conditions la synthèse des mono-éthers du butane diol-1-4 et du pentane diol-1-5. Il nous a été possible d'obtenir d'une façon très générale des glycols-1-5 primaires-secondaires et primaires-tertiaires saturés, aromatiques et dans quelques cas éthyléniques.

La déshydratation de ces produits nous a permis de préciser les conditions de cyclisation ou de formation des composés éthyléniques selon la nature des radicaux substituants et le degré des fonctions alcools ; les conditions de passage d'un isomère à l'autre et enfin d'obtenir de nombreux composés nouveaux difficilement accessibles.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES NITRILES α-ÉTHYLÉNIQUES α-ALCOXYLÉS (*)

Par Thérèse CUVIGNY

INTRODUCTION

On a beaucoup étudié, ces dernières années, l'addition de composés dissymétriques à l'acrylonitrile, aux acrylates et à leurs homologues (1). La double liaison de ces corps est, en effet, rendue très réactive par la présence en α d'un groupement — CN ou — CO, et divers composés à hydrogène mobile qui ne réagissent pas sur la liaison éthylénique isolée, peuvent, au contraire, s'y fixer dans ces cas.

Dans les oxydes vinyliques le groupement — OR active la double liaison de façon comparable. Les polarités induites dans les deux cas peuvent être écrites de la manière suivante :

$$CH_2=CH-C\equiv N \rightarrow \overset{+}{C}H_2-\overset{-}{C}H-\overset{+}{C}=\overset{-}{N} \text{ et } CH_2=CH-OR \rightarrow \overset{-}{C}H_2-\overset{+}{C}H-OR.$$

L'effet polaire étant opposé, nous nous sommes demandé quel serait le comportement de composés éthyléniques ayant à la fois, en α de la double liaison, un groupement — CN et un groupement — OR, et notamment dans quel sens se ferait l'addition de l'hydrogène mobile d'un alcool ou d'une amine.

Il nous a donc paru intéressant d'entreprendre l'étude de nitriles α-éthyléniques α-alcoxylés, d'autant que la structure particulière de ces composés permettait de réaliser par hydrolyse, estérification, etc., des synthèses originales. Nous nous sommes, en particulier, adressé à l'α-éthoxy-acrylonitrile $CH_2=C(OC_2H_5)CN$, à ses homologues :

$$R.CH=C(OC_2H_5)CN, \ (R=C_2H_5 \text{ ou } C_5H_{11})$$

et au nitrile furannique :

$$CH_2.CH_2.CH=C.CN$$
$$\quad\quad\quad

le dihydro-2-3 furanne se comportant souvent comme un éther vinylique ([2]). Seuls, l'α-éthoxy acrylonitrile et le cyano-2 dihydro-4,5 furanne ont été décrits à présent. Le premier a été préparé d'abord par Price ([3]), puis par Long ([4]). Si Price étudie l'action de l'acide bromhydrique sur ce nitrile, Long se contente d'en indiquer le mode de formation. Par la suite, ce composé n'est plus mentionné dans la littérature, sauf lors de réactions de polymérisation ([5]). Le deuxième a été obtenu pour la première fois en 1949 par H. Normant ([6]) au cours de recherches sur les composés dihydrofuranniques, mais n'a fait l'objet d'aucune étude.

A partir de ces matières premières, nous nous sommes proposé d'examiner l'addition des alcools et amines à la liaison double, de réaliser le passage des nitriles aux esters ou acides α-éthyléniques, puis aux acides α cétoniques et d'étudier également l'action des organomagnésiens qui nous a conduit aux α-dicétones :

$$R.CH=C(OC_2H_5)COOH \leftarrow R.CH=C(OC_2H_5)CN \xrightarrow{R'MgX} R.CH_2.CO.CO.R'.$$

$$\downarrow$$

$$R\ CH_2.CO.COOH.$$

Enfin, nous avons terminé notre travail par l'étude du comportement des nitriles et esters éthyléniques dans les condensations diéniques.

Notre travail sera divisé en quatre parties :

1° A) Préparation des nitriles α-éthyléniques α-alcoxylés.
B) Addition des alcools et des amines.
2° Passage des nitriles aux : *a*) acides et esters α-éthyléniques ;
b) acides et esters α-cétoniques.
3° Action des organomagnésiens : préparation des α-dicétones.
4° Synthèses diéniques.

PREMIÈRE PARTIE

Préparation des nitriles α-éthyléniques α-alcoxylés et du cyano-2 dihydro-4,5 furanne.

Nitriles α-éthyléniques α-alcoxylés. — Price ([3]) et Long ([4]) ont préparé l'α-éthoxy acrylonitrile en s'adressant, le premier à l'acétaldéhyde (rendement 40 p. 100 à partir de l'aldéhyde), le second à l'oxyde de vinyle et d'éthyle (rendement d'environ 50 p. 100 à partir de l'oxyde). Nous avons repris la méthode de Long.

([2]) R. Paul, *Bull. Soc. Chim.*, 1934 [5], **1**, 971.
([3]) C. C. Price, E. C. Coyner et Delos Detar, *J. Am. Chem. Soc.*, 1941, **63**, 2796.
([4]) J. R. Long, *U. S. Patent*, **2**, 326, 373.
([5]) Clifford, *U. S. Patent*, **2**, 385, 258.
([6]) H. Normant, *C. R. Ac. Sc.*, 1949, **229**, 1348.

L'oxyde de vinyle et d'éthyle fixe aisément une molécule de brome en donnant le dibromo-1.2 éthoxy-éthane. Ce dernier, traité par le cyanure cuivreux, conduit à l'éthoxy-2 bromo-3 propionitrile, grâce à la mobilité du brome situé en α du groupement $-OC_2H_5$:

$$CH_2=CH.OC_2H_5 + Br_2 \rightarrow CH_2Br\ CHBr.OC_2H_5 \xrightarrow{(CN)_2Cu_2} CH_2Br.CH(OC_2H_5)CN.$$

Long enlève alors HBr à ce composé par action de la pyridine, H. Normant ayant utilisé avec succès la diéthylamine lors de la préparation du cyano-2 dihydro-4,5 furanne, nous avons eu recours à cette dernière méthode qui nous a, effectivement, fourni l'α-éthoxy acrylonitrile dans de bonnes conditions :

$$CH_2Br.CH.(OC_2H_5)CN + HN(C_2H_5)_2 \rightarrow CH_2=C(OC_2H_5)CN + Br^-[H_2N(C_2H_5)_2]^+.$$

Nous avons réussi à améliorer le rendement qui atteint 65-67 p. 100 à partir de l'oxyde vinylique. En fin de distillation on isole un peu de bromo-1 éthoxy-2 éthylène, $CHBr=CH.O.C_2H_5$, formé par enlèvement de HBr au dibromé en excès. Nous avons d'ailleurs obtenu directement ce composé par action de la diéthylamine sur l'oxyde dibromé :

$$CH_2Br.CHBr.OC_2H_5 + (C_2H_5)_2NH \rightarrow CHBr=CH.OC_2H_5 + Br^-[H_2N(C_2H_5)_2]^+.$$

Le rendement est faible par suite de l'altération rapide du bromure brut qui ne se conserve bien qu'après distillation.

Selon la même technique, nous avons préparé l'α-butoxy acrylonitrile, l'oxyde de vinyle et d'éthyle étant alors remplacé par l'oxyde de vinyle et de butyle (Rdt : 67 p. 100).

Les nitriles $R.CH=C(OC_2H_5)CN$ ont été obtenus en partant de l'aldéhyde butyrique si $R=C_2H_5$ ou de l'heptanal pour $R=C_5H_{11}$. Après traitement de l'aldéhyde en milieu alcoolique par HCl, bromation, on est ramené au traitement précédent : action du cyanure cuivreux, puis de la diéthylamine :

$$R.CH_2.CHO \xrightarrow{C_2H_5OH,\ HCl} R.CH_2.CH(Cl)OC_2H_5 \xrightarrow{Br_2} R.CHBr.CH(Br)OC_2H_5 \xrightarrow{(CN)_2Cu_2} R.CHBr.CH(OC_2H_5)CN \xrightarrow{(C_2H_5)_2NH} R.CH=C(OC_2H_5)CN.$$

Les rendements sont de l'ordre de 70-75 p. 100 à partir des aldéhydes.

Cyano-2 dihydro-4,5 furanne. — Ce composé a été préparé selon la méthode décrite par H. Normant ([6]). Le dichloro-2,3 tétrahydrofuranne réagit sur le cyanure cuivreux par son atome de chlore α, très mobile, pour donner, avec un rendement de 75 p. 100, le cyano-2 chloro-3 tétrahydrofuranne qui, par action de la diéthylamine, perd HCl et donne le cyano-2 dihydro-4.5 furanne (Rdt : 85 p. 100) :

$$CH_2.CH_2.CHCl.CHCl \xrightarrow{(CN)_2Cu_2} CH_2.CH_2.CHCl.CHCN \xrightarrow{(C_2H_5)_2NH} CH_2.CH_2.CH=C.CN.$$
$$\underset{\text{O}}{\text{—}} \qquad\qquad \underset{\text{O}}{\text{—}} \qquad\qquad \underset{\text{O}}{\text{—}}$$

Des queues de distillation, on isole un amino-nitrile qui, comme il est exposé plus loin, ne résulte pas d'une réaction d'Hoffmann sur le chlore-3 (I) mais bien d'une addition de l'amine au nitrile éthylénique, donc présentant la structure (II) :

(I) $CH_2.CH_2.CH.N(C_2H_5)_2.CHCN$ (II) $CH_2.CH_2.CH_2.CN(C_2H_5)_2(CN)$.

Partie expérimentale.

Dibromo-1,2 éthoxy-éthane $CH_2Br.CHBr.O.C_2H_5$ ($C_4H_8OBr_2$). — Dans un tricol muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, on place 1 mole d'oxyde de vinyle et d'éthyle, fraîchement distillé et séché sur Cl_2Ca, dilué d'un égal volume d'éther anhydre. La température est maintenue à — 15° pendant toute la durée de l'addition à l'aide d'un mélange réfrigérant glace-sel. Par l'ampoule, on introduit, goutte à goutte, en agitant, 1 mole de brome sec. La décoloration est instantanée. La coulée de brome est arrêtée dès que le mélange prend une teinte jaune orange. On agite encore 1 à 2 heures en laissant le ballon dans le mélange réfrigérant. Cette solution éthérée de dibromo-1,2 éthoxy-éthane est utilisée pour la suite des opérations.

Ethoxy-2 bromo-3 propionitrile $CH_2Br.CH(OC_2H_5)CN$ (C_5H_8OBrN). — On prépare dans un tricol muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, une bouillie de cyanure cuivreux (1,1 mole) et d'éther anhydre (200 cm³) pour 1 mole de dibromo-1,2 éthoxy-éthane brut. On agite et introduit goutte à goutte la solution éthérée d'oxyde dibromé préparée précédemment. Le mélange est alors chauffé au bain-marie, à reflux de l'éther et le chauffage est maintenu 3 à 4 heures, une fois l'addition terminée. On laisse refroidir et on centrifuge la bouillie vert pâle obtenue. La couche organique brun noir, surnageante est décantée. Les sels cuivreux restants sont repris à l'éther et à nouveau centrifugés. Ceci deux ou trois fois, jusqu'à obtention d'une couche éthérée à peine colorée. L'éther de lavage est joint à la couche organique.

Si on désire isoler le nitrile bromé on chasse l'éther et distille. En tête, passe un peu d'éthoxy-dibromo-1,2 éthane, E_{14} : 68°-73° puis on

recueille le nitrile attendu : E_{14} : 81°. Rendement : 70 p. 100 à partir de l'oxyde d'éthyle et de vinyle mis en jeu. Cet isolement est inutile quand on veut passer au nitrile éthylénique.

α-ÉTHOXY ACRYLONITRILE $CH_2=C(OC_2H_5)CN$ (C_5H_7ON). — Dans ce cas la solution éthérée d'éthoxy-2 bromo-3 propionitrile obtenue précédemment est placée dans un ballon surmonté d'une ampoule, d'un agitateur et d'un réfrigérant. On introduit alors goutte à goutte, en agitant, 1,1 mole de diéthylamine diluée d'un égal volume d'éther anhydre. La réaction, immédiate, est fortement exothermique, il est nécessaire de refroidir par un bain de glace. Le bromhydrate de diéthylamine précipite. L'addition terminée, on achève la réaction en chauffant à reflux 3 heures au bain-marie.

Les cristaux de bromhydrate de diéthylamine sont filtrés et lavés à l'éther anhydre. L'éther de lavage est joint au filtrat. On chasse l'éther au bain-marie et distille sous vide. Le nitrile présente les constantes suivantes :

E_{14} : 36°, d_4^{19} : 0,916, n_D^{19} : 1,4172. R. M. calc. : 26,23, obsv. : 26,64.

En fin de distillation, on isole un produit qui, après plusieurs rectifications, passe à 62°5 sous 13 mm, n_D^{22} : 1,4388. C'est le BROMO-1 ÉTHOXY-2 ÉTHYLÈNE $CHBr=CH.O.C_2H_5$. Il a été préparé directement à partir du dibromo-1,2 éthoxy-éthane comme suit :

Dans 0,5 mole de dibromo-1,2 éthoxy-éthane en solution éthérée, on introduit très lentement 0,7 mole de diéthylamine diluée d'un égal volume d'éther anhydre, en refroidissant vers — 10° par un mélange glace-sel. Aussitôt l'addition de diéthylamine terminée, on filtre la bouillie blanche obtenue. A la température ambiante le filtrat se colore en brun ainsi que le bromhydrate. Cette altération est due à l'hygroscopicité du bromhydrate et à l'hydrolyse qui en résulte, de l'oxyde vinylique bromé. On chasse l'éther et le résidu noir est distillé sous vide. On recueille, en tête, quelques gouttes de $CH_2Br.CHO$ très lacrymogène, puis le bromo-1 éthoxy-2 éthylène passant à 60°-61° sous 12 mm. n_D^{22} : 1,4381. Cet oxyde vinylique s'hydrolyse rapidement, en effet, en $CH_2Br.CHO$ caractérisé par sa dinitro-2,4 phénylhydrazone, aiguilles jaune orange (alcool) F : 152° (bloc). L'hydrolyse de l'acétal $CH_2Br.CH(OC_2H_5)_2$ nous a d'ailleurs fourni la même hydrazone (épreuve du mélange).

α-BUTOXY ACRYLONITRILE $CH_2=C(n\text{-}C_4H_9O)CN$ ($C_7H_{11}ON$). — Obtenu par la technique précédente, à partir de l'oxyde de vinyle et de butyle. Rendement 67 p. 100.

E_{11} : 58°, d_4^{15} : 0,894, n_D^{15} : 1,4304. R. M. calc. : 35,46, obs. : 36,14.

Nitriles α-éthyléniques α-alcoxylés $R.CH = C(OC_2H_5)CN$. — Ils sont préparés à partir des aldéhydes : butyraldéhyde ou heptanal. Dans un tricol refroidi par un bain de glace et muni d'un agitateur, d'un thermomètre, d'un tube d'arrivée de gaz et d'un compte-bulles de sortie, on introduit 1 mole d'aldéhyde et 1 mole d'alcool éthylique absolu. On fait passer un rapide courant de HCl en maintenant la température vers 0°-5° jusqu'à saturation. On décante rapidement la couche aqueuse, sèche la couche organique sur Cl_2Ca et filtre.

Le produit ainsi obtenu est directement bromé. On refroidit et maintient la température entre — 5°, — 10° pendant la coulée de la molécule de brome. On laisse reposer 2 heures à 0°, puis on élimine sous 20 mm le HCl qui n'a pas fini de se dégager. On additionne le produit rouge obtenu à la bouillie de cyanure cuivreux préparée comme ci-dessus puis on débromhydrate par $(C_2H_5)_2NH$.

Nous avons ainsi préparé :

Ethoxy-1 cyano-1 butène-1 $C_2H_5.CH = C(OC_2H_5)CN$ $(C_7H_{11}ON)$.

E_{14} : 57°-59°, d_4^{21} : 0,905, n_D^{21} : 1,4330. R. M. calc. : 35,46, obs. : 35,90.

Ethoxy-1 cyano-1 heptène-1 $C_5H_{11}.CH = C(OC_2H_5)CN$ $(C_{10}H_{17}ON)$.

E_{14} : 100°, d_4^{19} : 0,899, n_D^{19} : 1,4453. R. M. calc. : 49,32, obs. : 49,48.

Cyano-2 dihydro-4,5 furanne $CH_2.CH_2.CH=C.CN$ (C_5H_5ON). — Dans (ponté sur O)

un ballon à trois tubulures muni d'un agitateur, d'un réfrigérant et d'une ampoule à brome, on prépare une bouillie de cyanure cuivreux (1,1 mole) et de toluène anhydre (environ 200 cm³), 1 mole de chloro-2,3 tétrahydrofuranne est ensuite ajoutée, goutte à goutte mais assez rapidement. On chauffe alors au bain-marie vers 50°-60° pendant 12 heures, puis au bain de paraffine, à reflux du toluène, pendant quelques heures.

Après refroidissement le mélange est centrifugé. Les sels cuivreux sont lavés à l'éther, et l'éther de lavage est joint à la couche toluénique. On chasse les solvants en terminant sous vide. Le nitrile chloré brut résiduel, est dilué d'un égal volume de benzène sec puis traité par 1,1 mole de diéthylamine en refroidissant par un bain glacé. L'addition une fois terminée, on chauffe 2 heures au bain de paraffine à reflux du benzène, puis on termine comme pour les nitriles éthyléniques aliphatiques.

Le cyano-2 dihydro-4,5 furanne présente les constantes suivantes :

E_{12} : 61°, d_4^{17} : 1,056, n_D^{17} : 1,4628. R. M. calc. : 24,02, obs. : 24,77.

Rendement : 65 p. 100 à partir du chloro-2,3 tétrahydrofuranne.

En fin d'opération distille un peu de cyano-2 diéthylamino-2 tétrahydrofuranne : E_{16} : 122°.

Addition des alcools et des amines.

Pratiquement, tous les alcools primaires et secondaires réagissent avec l'acrylonitrile en présence de catalyseurs basiques, pour former des alcoxynitriles, l'hydrogène se plaçant en α du groupement — CN :

$$R.OH + \overset{+}{C}H_2.\overset{-}{C}H.CN \rightarrow RO.CH_2.CH_2.CN.$$

Cette cyano-éthylation des alcools est une réaction réversible : si le catalyseur basique n'est pas détruit avant distillation, le produit d'addition est dissocié en alcool et acrylonitrile. Le méthacrylonitrile, le crotononitrile, moins actifs que l'acrylonitrile fixent plus lentement les alcools et donnent des alcoxynitriles avec un rendement très inférieur ([7]) ([8]).

De même que les alcools, les amines primaires et secondaires s'additionnent, réversiblement, à une double liaison activée ([1]). Pour la plupart d'entre elles, un catalyseur est toutefois inutile :

$$(R)_2NH + CH_2 = CH\ CN \rightarrow (R)_2N.CH_2.CH_2.CN.$$

Or, nous savons que les éthers vinyliques $CH_2 = CH\ OR$ possèdent une double liaison fortement activée ([2]). Shostakovski ([9]) l'explique par la conjugaison de cette liaison avec l'atome d'oxygène qui acquiert, dans les diverses réactions, le caractère oxonium. Antérieurement, Meyer et Lenhardt ([10]) avaient déjà souligné que la présence de — OR augmentait de façon considérable les possibilités d'addition sur la liaison double et orientait la fixation.

Mais la double liaison des nitriles que nous avons préparés subissant en α les influences contraires des systèmes — CN et — OR, il nous est difficile de prévoir, *a priori*, où se portera le groupe — OR d'un alcool.

Si l'orientation imposée par le système nitrile à la double liaison prédomine, nous devons obtenir des nitriles α, β dialcoxylés :

$$R.\overset{+}{C}H.\overset{-}{C}(OC_2H_5)CN + R'OH \rightarrow R.CH(OR').CH(OC_2H_5)CN. \qquad (1)$$

([7]) Bruson, travail non publié (*Organic Reactions*, vol. **5**).
([8]) Bieber, *Thèse Strasbourg*, 1954.
([9]) Shostakovski, *J. Gen. Chem. U. S. S. R.*, 1946, **16**, 1143 et 1950, **20**, 608.
([10]) Meyer et Lenhardt, *Ann. der Chem.*, 1913, **398**, 66.

Si, par contre, l'influence de OC_2H_5 prévaut, ce sont les nitriles α,α-dialcoxylés qui doivent se former :

$$R.\overset{-}{C}H.\overset{+}{C}(OC_2H_5)CN + R'OH \rightarrow R\ CH_2.C(OR')(OC_2H_5)CN. \qquad (II)$$

Il est évident, en outre, que l'influence de R, bien que moindre, peut jouer, tout au moins de façon stérique.

Le cyano-2 dihydro-4,5 furanne permet également d'envisager les deux possibilités :

$$\underset{\text{O}}{CH_2.CH_2.CH=C.CN} + R.OH \rightarrow \underset{\text{O}}{CH_2.CH_2.CH_2.C(OR)CN}$$

ou :

$$\underset{\text{O}}{CH_2.CH_2.CH(OR).CH(CN).}$$

Afin de déterminer le sens de l'addition nous avons transformé les nitriles alcoxylés en esters-acétals (III). L'action de la dinitro-2,4 phénylhydrazine sur ces derniers, nous a conduit aux dinitro-2,4 phénylhydrazones d'esters α-cétoniques (IV) dont la formation est impossible si le groupe — OR se trouve en β du — CN. C'est donc — OR qui impose à la double liaison une orientation déterminée (II) :

$$(III) \qquad R.CH_2.C(OC_2H_5)_2COOC_2H_5 \rightarrow R.CH_2.CO.COOC_2H_5. \qquad (IV)$$

En ce qui concerne l'addition des amines on peut donc prévoir, par analogie, que les α-alcoxy α-aminonitriles se formeront de préférence :

$$(R')_2NH + R.\overset{-}{C}H.\overset{+}{C}(OC_2H_5)CN \rightarrow R.CH_2.C(NR'_2)(OC_2H_5)CN,$$

et :

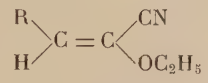
$$\underset{\text{O}}{CH_2.CH_2.CH=C.CN} + (R'_2)NH \rightarrow \underset{\text{O}}{CH_2.CH_2.CH_2.C(CN)N(R'_2).}$$

Ces résultats ont été confirmés par une étude antérieure de Price [3] qui, fixant HBr sur l'α-éthoxy acrylonitrile, a obtenu principalement l'α-éthoxy α-bromopropionitrile $CH_3.C(Br)(OC_2H_5)CN$ et peu de $CH_2Br.CH(OC_2H_5)CN$, ce qui le conduit à penser que l'influence de OC_2H_5 l'emporte de peu sur celle de — CN. Nous n'avons jamais réussi à isoler, lors de nos essais, des nitriles α,β-dialcoxylés ou β-amino α-alcoxylés, mais la possibilité de leur formation, en très petite quantité, n'est pas exclue cependant.

Addition des alcools. — L'α-éthoxy acrylonitrile et le cyano-2 dihydro-4,5 furanne se condensent, dans de bonnes conditions, avec les

alcools. Par contre, les essais d'addition avec les nitriles du type $R.CH=C(OC_2H_5)CN$ ont été négatifs.

Les premiers présentent une structure peu encombrée. Ce n'est pas le cas des autres :



où l'empêchement stérique du radical R intervient certainement.

Nous avons pris comme catalyseur basique le méthylate de sodium. Les additions se font avec échauffement notable en série furannique mais sont presque athermiques en série aliphatique. L'allongement de la chaîne carbonée de l'alcool gêne assez peu l'addition, mais la ramification l'entrave davantage ; cependant la présence du groupement phényle dans l'alcool phényléthylique n'a aucune influence sur les rendements qui restent excellents et comparables à ceux que l'on obtient avec l'alcool éthylique. Par contre, les alcools tertiaires et les alcools α-éthyléniques (exemple allylique), comme on pouvait s'y attendre, se condensent assez mal.

Ces composés sont stables à la chaleur en milieu neutre. En milieu alcalin, à chaud, il y a départ d'alcool et retour au nitrile initial aliphatique ou furannique.

Si nos rendements sont inférieurs à ceux fournis par les composés acryliques, ils sont par contre nettement supérieurs à ceux de la série méthacrylique ([8]), que le nitrile soit aliphatique ou furannique.

Les réfractions moléculaires de tous ces alcoxynitriles présentent une très forte exaltation : 2,3 à 2,9 unités pour les nitriles furanniques, 1,5 à 2,5 pour les nitriles aliphatiques. L'indice de réfraction, très élevé, en est responsable.

Les tableaux I*a* et I*b* résument nos résultats. Tous ces alcoxynitriles sont, à notre connaissance, nouveaux.

Tableau I*a*

Nitriles $CH_3.C(OR)(OC_2H_5)CN$

R	E/*p*	d_4^t	n_D^t	R.M. Calc.	R.M. Tr.	Rdt p. 100
— C_2H_5	66/14	0,963/20°	1,4428/20°	37,57	39,35	82
n-C_3H_7	82-83/16	0,943/21°	1,4432/21°	42,19	44,15	—
iso-C_3H_7	70-72/13	0,950/21°	1,4390/21°	42,19	43,47	60
n-C_4H_9	97/15	0,925/19°	1,4466/19°	46,81	49,35	80
— $CH_2.CH_2.C_6H_5$	162/15	1,030/22°	1,5150/22°	61,68	64,11	73

Tableau 1*b*

Nitriles $CH_2.CH_2.CH_2.C(OR)CN$ (cycle —O—)

R	E/*p*	d_4^t	n_D^t	R. M. Calc.	R. M. Tr.	Rdt p. 100
— C_2H_5	82/15	1,042/14°	1,4781/14°	35,37	38,31	84
n-C_3H_7	99/16	1,029/18°	1,4778/18°	39,99	42,62	70
iso-C_3H_7	86/15	1,019/18°	1,4739/18°	39,99	42,74	77
n-C_4H_9	113/16	1,012/17°	1,4758/17°	44,61	47,08	62
— $(CH_2)_2C_6H_5$	180/16	1,105/22°	1,5425/22°	59,48	61,85	80-85
—$CH_2.CH=CH_2$	101/15	1,064/16°	1,4943/16°	39,52	41,88	54

Passage des nitriles alcoxylés aux esters-acétals. — Cette transformation s'effectue aisément en traitant les nitriles éthoxylés par un alcool en présence de HCl. Les rendements sont excellents. En série aliphatique nous avons limité nos essais à l'action de C_2H_5OH sur le nitrile $CH_3C(OC_2H_5)_2CN$, l'étude des esters acétals de la série grasse étant faite dans le prochain chapitre. L'ester ainsi préparé réagit avec la dinitro-2,4 phénylhydrazine en perdant 2 molécules d'alcool et en donnant la dinitro-2,4 phénylhydrazone du pyruvate d'éthyle :

$$CH_3.C(OC_2H_5)_2CN \xrightarrow{C_2H_5OH,\ HCl} CH_3.C(OC_2H_5)_2COOC_2H_5 \xrightarrow{H_2O,\ H^+} CH_3.CO.COOC_2H_5.$$

En série furannique, les nitriles alcoxylés (I), traités par un alcool R'OH en présence de HCl, conduisent aux deux acétals-esters (II) et (III) :

(I) $CH_2.CH_2.CH_2.C(CN)(OR)$ (cycle —O—)

(II) $CH_2.CH_2.CH_2.C(COOR')(OR)$ (cycle —O—)

(III) $CH_2.CH_2.CH_2.C(COOR')(OR')$ (cycle —O—)

le groupe alcoxy du nitrile étant remplacé dans (III) par le groupe OR' de l'alcool par suite d'un échange fonctionnel.

Sans isoler l'alcoxy-nitrile (I), on atteint (III) avec un très bon rendement en traitant le cyano-2 dihydro-4,5 furanne par un alcool R'OH en présence de HCl.

Nous avons également préparé (III), dans le cas où R' = C_2H_5, en

fixant HBr sur l'ester (IV) puis en traitant le produit obtenu par l'éthylate de sodium :

$$\text{(IV)}\quad \underset{\text{O}}{\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{C}.\text{COOC}_2\text{H}_5} + \text{HBr} \rightarrow \underset{\text{O}}{\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C(Br)COOC}_2\text{H}_5}$$

$$\xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}} \underset{\text{O}}{\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C(OC}_2\text{H}_5\text{)COOC}_2\text{H}_5}. \quad \text{(V)}$$

Le brome se plaçant de préférence en α — du pont oxydique, cette réaction confirme la position en α — par rapport à l'oxygène du groupe éthoxy.

D'ailleurs, cet alcoxy-ester (V) se forme encore par action de l'éthanol absolu en présence de HCl sec sur l'ester éthylénique :

$$\underset{\text{O}}{\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{C}.\text{COOC}_2\text{H}_5} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{HCl}} \underset{\text{O}}{\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C(OC}_2\text{H}_5\text{)COOC}_2\text{H}_5}.$$

Ce dernier se prépare facilement en partant du nitrile chloré correspondant :

$$\underset{\text{O}}{\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CHCl}.\text{CHCN}} \xrightarrow{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}+\text{HCl}} \underset{\text{O}}{\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CHCl}.\text{CHCOOC}_2\text{H}_5}$$

$$\xrightarrow{-\text{HCl}} \underset{\text{O}}{\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}=\text{C}.\text{COOC}_2\text{H}_5}.$$

En présence d'alcool renfermant HCl sec, la dinitro-2,4 phénylhydrazine conduit à la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'éthoxy-5 pentanone-2 oate d'éthyle, par ouverture de l'hétérocycle :

$$\underset{\text{O}}{\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{C(OC}_2\text{H}_5\text{)COOC}_2\text{H}_5} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}.\text{COOC}_2\text{H}_5.$$

Les réfractions moléculaires de tous les acétals esters ne présentent aucune exaltation, les indices de réfraction sont nettement inférieurs à ceux des alcoxy-nitriles. Le tableau (III*a*) résume nos résultats. A notre connaissance, seul l'acétal-ester $\text{CH}_3.\text{C(OC}_2\text{H}_5\text{)}_2\text{COOC}_2\text{H}_5$ est décrit dans la littérature [11].

---

[11] Claisen, *Ber. Chem. Ges.*, 1898, **31**, 1020.

TABLEAU III*a*

Acétals-esters

$CH_2.CH_2.CH_2\ C(OR)COOR'$
$\quad\quad\quad

fortes exaltations des réfractions moléculaires observées déjà pour les alcoxy-nitriles, les indices de réfraction sont très élevés.

Partie expérimentale.

Addition des alcools aux nitriles alcoxylés. — On introduit 0,2 mole d'alcool soigneusement rectifié dans un ballon de 200 cm³ muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant. On ajoute 0,8 cm³ de méthylate de sodium (obtenu à partir de 5 g de sodium et 50 cm³ de méthanol absolu), et additionne, goutte à goutte en agitant, 0,1 mole de nitrile fraîchement distillé. Au cours de cette addition qui dure environ 15 minutes l'échauffement, très net en série furannique, atteint son maximum avec les alcools éthylique et phényléthylique : la température du liquide passe de 20° à 50°.

L'introduction du nitrile terminée, on agite encore 2 heures puis on laisse au repos environ 12 heures. On chauffe alors 2 heures au bain-marie à 60°. Le liquide jaunit et devient parfois orange.

Le produit refroidi est lavé à l'eau pour détruire le catalyseur, décanté, séché sur CO_3K_2. L'alcool en excès est chassé sous vide et le résidu distillé. En tête passe le nitrile qui n'a pas réagi, on isole ensuite l'alcoxy-nitrile formé. Il y a toujours très peu de résidu. En général, le point d'ébullition du nitrile s'étale sur 2° ou 3°. Les constantes sont prises sur le cœur. Elles sont données dans les tableaux I*a* et I*b*, les rendements ont été calculés en tenant compte du nitrile récupéré. Dans les tableaux II*a* et II*b* figurent les taux de transformation et les analyses (*).

TABLEAU II*a*. — $CH_3.C(OR)(OC_2H_5)CN$

R	Transf. p. 100	Formule	Analyse					
			Calc. p. 100			Tr. p. 100		
			C	H	N	C	H	N
— C_2H_5	90	$C_7H_{13}O_2N$			9,79			9,62
n-C_3H_7	(*a*)	$C_8H_{15}O_2N$			8,91			8,83
iso-C_3H_7	(*a*)	$C_8H_{15}O_2N$			8,91			8,91
n-C_4H_9	(*a*)	$C_9H_{17}O_2N$	63,15	9,94	8,18	63,04	10,20	8,15
$CH_2CH_2C_6H_5$	80	$C_{13}H_{17}O_2N$	71,23	7,76	6,39	71,31	8,01	6,59

(*a*) Taux non calculé par suite de l'entraînement par l'alcool du nitrile en excès.

(*) Les analyses ont été effectuées au Service de Microanalyse du Laboratoire municipal que nous remercions bien vivement ici.

TABLEAU II*b*. — *Nitriles* $CH_2.CH_2.CH_2.C(OR)CN$ (cycle O)

R	Transf. p. 100	Formule	Analyse					
			Calc. p. 100			Tr. p. 100		
			C	H	N	C	H	N
— C_2H_5	80	$C_7H_{11}O_2N$			9,93			9,99
n-C_3H_7	63	$C_8H_{13}O_2N$			9,03			9,00
iso-C_3H_7	78	$C_8H_{13}O_2N$			9,03			9,43
n-C_4H_9	81	$C_9H_{15}O_2N$	63,90	8,87	8,28	63,54	8,79	8,35
— $CH_2CH_2C_6H_5$	80	$C_{13}H_{15}O_2N$	71,88	6,91	6,45	72,03	7,13	6,57
— $CH_2CH=CH_2$	53	$C_8H_{11}O_2N$			9,15			9,38

Passage des nitriles aux acétals-esters correspondants. — Dans un tricol muni d'un réfrigérant et d'un agitateur, on introduit 0,1 mole de nitrile et 0,2 mole d'alcool préalablement additionné de 0,15 mole de HCl gazeux. La réaction, exothermique, porte souvent l'alcool à reflux et il peut être nécessaire de refroidir par un bain d'eau glacée. On laisse la réaction se calmer puis on porte à reflux 3 à 4 heures. Le chlorure d'ammonium est filtré et lavé à l'éther. Le filtrat est neutralisé par CO_3HNa en poudre. On filtre à nouveau et chasse l'alcool en excès sous vide.

Le liquide résiduel est repris à l'éther, on lui ajoute l'éther de lavage, lave avec un peu d'eau, sèche sur SO_4Na_2 et distille. Les rendements sont bons, il y a très peu de résidu en fin de distillation.

Les constantes des acétals esters sont données dans le tableau III*a*. Voici les analyses de quelques-uns d'entre eux :

TABLEAU III*b*. — *Acétals esters* $CH_2.CH_2.CH_2.C(OR)COOR'$ (cycle O)

R'	R	Formule	Analyse			
			Calc. p. 100		Tr. p. 100	
			C	H	C	H
— C_2H_5	— C_2H_5	$C_9H_{16}O_4$	57,44	8,51	57,42	8,57
— C_2H_5	— C_3H_7	$C_{10}H_{18}O_4$	59,40	8,91	58,75	8,94
— C_2H_5	— C_4H_9	$C_{11}H_{20}O_4$	61,11	9,25	60,91	9,31

Ces esters α,α-dialcoxylés engendrent avec la dinitro-2,4 phényl hydrazine, en milieu acide, les mêmes hydrazones que les esters α-cétoniques correspondants, ce qui établit leur constitution. Ces hydrazones ont été préparées selon la technique classique ([12]).

Ainsi, $CH_3.C(OC_2H_5)_2COOC_2H_5$ et $CH_3.CO.COOC_2H_5$ fournissent des cristaux jaune pâle. Fusion et fusion du mélange : 155°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 18,94. — Calc. pour $C_{11}H_{12}O_6N_4$: 18,91.

De même, $CH_2.CH_2.CH_2C(OC_2H_5)COOC_2H_5$ fournit l'hydrazone de

$C_2H_5O.(CH_2)_3.CO.COOC_2H_5$. F. 113°-114°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 15,76. — Calc. pour $C_{15}H_{20}O_7N_4$: 15,21.

Dihydro 4,5 furoate d'éthyle. $CH_2.CH_2.CH=C.COOC_2H_5$ ($C_7H_{10}O_3$).

— Dans un ballon on introduit 2 moles d'alcool renfermant 1,5 mole de HCl gazeux. On ajoute, en agitant, 1 mole de nitrile chloré. Il peut être nécessaire de refroidir au début, puis on chauffe à doux reflux d'alcool pendant 3 à 4 heures. Le mode opératoire est ensuite le même que ci-dessus (acétals-esters). L'ester chloré distille sous pression réduite : E_{13} : 103°.

Deux méthodes permettent d'enlever HCl à l'ester chloré :

a) Enlèvement à la diéthylamine, comme dans le cas des nitriles chlorés. Rendement supérieur à 90 p. 100.

b) Enlèvement à l'aide de l'éthylate de sodium. Le rendement est moindre (77 p. 100) par suite d'une saponification partielle. L'ester non saturé distille à 92° sous 11 mm.

d_4^{20} : 1,100, n_D^{20} : 1,4651 ; R.M.-calc. : 35,16, obs. : 35,69.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 59,15 ; H, 7,04 ; O, 33,81. — Tr. : C, 59,03 ; H, 7,45 ; O, 33,75.

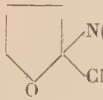
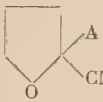
Pour cette préparation, il est recommandé de distiller le nitrile furannique utilisé (E_{13} : 87°).

Addition des amines aux nitriles éthyléniques. — Les réactions ont été effectuées en tube scellé, sans solvant. Les essais avec catalyseur (SO_4H_2, PO_4H_3) n'ont donné aucune amélioration ni des rendements, ni des taux de transformation. Pour chaque composé, le temps et la température ayant conduit au meilleur résultat sont indiqués ci-après.

On chauffe en tube scellé 0,1 mole de nitrile et 0,2 mole d'amine pendant plusieurs heures à une température déterminée. On laisse refroidir et distille le produit obtenu. On recueille, en tête, l'amine en excès et le nitrile n'ayant pas réagi, puis l'α-aminonitrile. On trouve souvent des goudrons en fin de distillation. Les résultats sont résumés dans les tableaux IV*a* et IV*b*.

([12]) Shriner et Fuson, *Identification of Organic Compounds*, 1935, 148.

TABLEAU IV*a*. — *Amino-éthoxy-nitriles.*

Produit	E/*p*	d_4^t	n_D^t	Rdt p. 100	P. 100 transf.
1) $C_2H_5O.C(CH_3)N(C_2H_5)_2$ CN	101/16	0,918/21°	1,4658/21°	56-60	35
2) $C_2H_5O.C(CH_3)$.A CN	112/0,8	1,004/19°	1,4975/19°	67	100
3) 	120/15	1,004/21°	1,4981/21°	80	33
4) 	126/2,5	1,104/20°	1,5362/20°	72	92
5)	120/0,8	1,158/25°	1,5293/25°		faible

A = B =

TABLEAU IV*b*

Composé	Durée	*t*°	Formule	Analyse					
				Calc. p. 100			Tr. p. 100		
				C	H	N	C	H	N
1 (*a*)	18 h.	100°	$C_9H_{18}ON_2$	63,53	10,58	16,47	63,63	10,84	16,01
2 (*b*)	4 h.	90	$C_9H_{16}ON_2$	64,28	9,52	16,66	64,36	10,07	16,02
3 (*c*)	48 h.	90	$C_9H_{16}ON_2$						
4	2,30 h.	100	$C_9H_{14}ON_2$	65,06	8,43	16,86	64,67	8,56	16,71
5	4 h.	100	$C_9H_{14}O_3N_2$	59,34	7,69	15,38	58,74	8,04	15,07

(*a*) Donne un iodo méthylate très hygroscopique.
(*b*) Décomposition partielle.
(*c*) Picrate déjà connu (6), F. 100°.

DEUXIÈME PARTIE

Acides α-éthyléniques α-alcoxylés et leurs esters. — Nous ne les avons pas rencontrés dans la littérature, exception faite de l'ester $CH_2=C(OC_2H_5)COOC_2H_5$ préparé par Claisen [11] à partir de l'acide α-éthoxyacrylique, puis par Auwers [13] et Calvin L. Stevens [14].

Les nitriles $R.CH=C(OC_2H_5)CN$, traités par la potasse, conduisent aux acides éthoxylés (I) :

$$R.CH=C(OC_2H_5)CN \xrightarrow{HOK} R.CH=C(OC_2H_5)COOK \xrightarrow{H^+} R.CH=C(OC_2H_5)COOH. \quad (I)$$

L'acide est libéré de son sel de potassium par l'acide chlorhydrique concentré et froid. Dans ces conditions, le radical $-OC_2H_5$ ne se sépare pas du reste de la molécule et l'on arrive aux acides dont $R=C_2H_5$ et C_5H_{11} avec des rendements voisins de 70 p. 100 à partir du nitrile mis en jeu.

Si $R=H$ la réaction est un peu plus complexe : le sel de potassium $CH_2=C(OC_2H_5)COOK$, sous l'action de l'acide minéral, se transforme en acide pyruvique par hydrolyse de l'éther énolique. Cet acide, instable en présence d'acide chlorhydrique, donne l'acide lactone (II) par élimination spontanée d'eau entre 2 molécules [15] [16]. Isolée avec un rendement quantitatif, cette lactone a été caractérisée par sa phénylhydrazone déjà connue.

$$CH_2=C(OC_2H_5)COOK \xrightarrow{HCl} CH_3.CO.COOH$$

et :

$$2CH_3.CO.COOH \rightarrow CH_3.C(COOH)CH_2.CO \quad (II)$$
$$\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\quad \llcorner\!\!-\!\!O\!\!-\!\!CO$$

ou :

$$CH_3.C(COOH)CH=C.OH.$$
$$\qquad\qquad\quad -\!\!-\!\!O\!\!-\!\!-CO$$

---

[13] Auwers, *Ber. Chem. Ges.*, 1911, **44**, 3524.
[14] Calvin, L. Stevens et Allan E. Sherr, *J. Org. Chem.*, 1952, **17**, 1177.
[15] De Jong, *Ann. der Chem.*, 1901, **319**, 121.
[16] L. Wolff, *Ann. der Chem.*, 1901, **317**, 12.

Par contre, les esters sont obtenus de façon satisfaisante, dans tous les cas, en reprenant le sel de potassium par le sulfate d'éthyle :

$$R.CH=C(OC_2H_5)COOK \xrightarrow{SO_4(C_2H_5)_2} R.CH=C(OC_2H_5)COOC_2H_5.$$

Si R = H, on isole, en même temps que l'ester éthylénique, l'acétal ester correspondant, formé par addition de C_2H_5OH sur la double liaison :

$$CH_2=C(OC_2H_5)COOC_2H_5 \rightarrow CH_3.C(OC_2H_5)_2COOC_2H_5.$$

Si R est différent de H, on a uniquement l'ester éthylénique.

Nous avions tout d'abord songé à atteindre ces esters éthyléniques en traitant directement les nitriles α-éthyléniques α-alcoxylés par l'alcool en présence de HCl. Un essai avec l'α-éthoxy-acrylonitrile nous ayant donné divers produits dont les points d'ébullition étaient voisins, nous avons, dans l'espoir d'obtenir un composé unique, utilisé l'α-éthoxy β-bromo propionitrile, intermédiaire dans la préparation du nitrile éthylénique.

Ce nitrile, traité par l'alcool renfermant HCl gazeux, puis par la diéthylamine, permet d'atteindre uniquement l'ester éthylénique $CH_2=C(OC_2H_5)COOC_2H_5$ avec un rendement de 75 p. 100 à partir du nitrile bromé :

$$CH_2Br.CH(OC_2H_5)CN \xrightarrow{C_2H_5OH+H^+} CH_2Br.CH(OC_2H_5)COOC_2H_5 \xrightarrow{-HBr} CH_2=C(OC_2H_5)COOC_2H_5.$$

Des essais avec les nitriles bromés homologues $R.CHBr.CH(OC_2H_5)CN$, $R = C_2H_5$ et C_5H_{11} ne nous ont donné aucun résultat. Même à l'autoclave nous n'observons qu'un très faible précipité de $ClNH_4$, presque nul si $R = C_5H_{11}$. La présence d'un radical assez encombrant diminue donc fortement la réactivité du groupe — CN placé en β.

Acétals-esters. — En possession des esters éthyléniques, nous avons tenté de passer aux acétals-esters $R.CH_2.C(OC_2H_5)_2COOC_2H_5$, dont nous avons déjà rencontré le premier terme.

Ce sont des corps connus, exception faite de $C_6H_{13}.C(OC_2H_5)_2COOC_2H_5$ car on les prépare aisément à partir des acides et esters cétoniques dont ils sont les acétals [17] [18].

Si R est différent de H la rupture de la liaison éthylénique est très difficile et les acétals sont obtenus avec de mauvais rendements. Pour les atteindre, on additionne les esters éthyléniques d'éthanol absolu renfermant HCl sec :

$$R.CH=C(OC_2H_5)COOC_2H_5 \xrightarrow{C_2H_5OH+HCl} R.CH_2.C(OC_2H_5)_2COOC_2H_5.$$

---

[17] Blaise, *C. R. Ac. Sc.*, 1913, **157**, 1440 ; *Bull. Soc. Chim.*, 1916 [4], **19**, 15.
[18] Vogel et Schinz, *Helv. Chim. Acta*, 1950, **33**, 116.

Si R = H, l'ester acétal ou l'ester éthylénique perdent, sous l'action de la dinitro-2,4 phénylhydrazine, 2 ou 1 molécules d'éthanol et conduisent à la même dinitro-2,4 phénylhydrazone qui est, nous l'avons vu dans la première partie, celle de l'ester pyruvique $CH_3.CO.COOC_2H_5$.

Par contre, si $R = C_2H_5$ ou C_5H_{11}, la dinitro-2,4 phénylhydrazine réagit lentement et il se forme peu d'hydrazone.

Dans ces conditions, on peut se demander si la fixation du radical $-OC_2H_5$ de l'alcool, qui se fait en α du groupement $-COOC_2H_5$ dans le cas du premier terme, ne se ferait pas en β, partiellement du moins, dans le cas général.

Nous avons alors, par la suite, préparé l'acétal ester de l'acide α-cétonique $C_6H_{13}.CO.COOH$ selon la méthode de Claisen [19], faisant appel à l'orthoformiate d'éthyle. Les constantes de l'ester acétal $C_6H_{13}.C(OC_2H_5)_2COOC_2H_5$ ainsi obtenu sont sensiblement les mêmes que celles de l'ester acétal préparé à partir de :

$$C_5H_{11}.CH=C(OC_2H_5)COOC_2H_5.$$

La dinitro-2,4 phénylhydrazone se fait tout aussi difficilement. Les points de fusion des hydrazones formées sont identiques, et identiques également à celui de la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'ester C_6H_{13} $CO.COOC_2H_5$, comme l'indique l'épreuve du mélange.

Il semble donc bien que dans tous les cas il se forme les acétals des esters α-cétoniques et que dans l'addition des alcools, le radical — OR se porte principalement en α de $COOC_2H_5$ sans qu'une addition partielle en β soit exclue, l'influence de — $COOC_2H_5$, comme celle de — CN restant inférieure à celle de — OC_2H_5.

Action de la potasse alcoolique sur l'ester :

$$\begin{array}{l} CH_2.CH_2.CH_2.C(OC_2H_5)COOC_2H_5. \\ \quad\quad\quad\

Acides et esters α-cétoniques. — Il existe de nombreux modes de préparation ([20]) de ces acides et de leurs esters obtenus, pour la première fois, par Wislicenus. D'autres méthodes sont également connues depuis longtemps ([20]) : citons, pour mémoire, celle de Locquin à partir des éthers α-oximidés, celle de Blaise faisant appel aux organo-zinciques, mais c'est à celle de Wislicenus que l'on s'adresse en général. Elle a été sérieusement améliorée par Adickes et Andresen qui l'ont rendue utilisable en 1944. Vogel et Schinz ont préparé l'ester α-céto-valérique avec un bon rendement ([18]).

Le principe de la méthode repose sur la condensation des esters avec l'oxalate d'éthyle en présence d'éthylate de sodium. Les esters alcoyl-oxalacétiques ainsi fournis donnent par hydrolyse et décarboxylation les acides cétoniques :

$$C_2H_5O.CO.CH(R)\ CO.COOC_2H_5 \rightarrow R\ CH_2\ CO.COOH.$$

Nous disposons d'une nouvelle méthode de préparation des acides α-cétoniques grâce aux acides α-éthyléniques : il suffit de les traiter à reflux par l'acide chlorhydrique dilué, dans ces conditions le composé est hydrolysé au niveau de la double liaison :

$$R\ CH=C(OC_2H_5)COOH \xrightarrow{H_2O,\ H^+} R.CH_2.CO.COOH + C_2H_5OH.$$

En n'isolant pas les produits intermédiaires le rendement, à partir des nitriles éthyléniques est de 78 p. 100 pour l'acide α-céto-octanoïque, $R = C_5H_{11}$, mais nettement inférieur pour l'α-cétovalérique, $R = C_2H_5$, 60 p. 100, par suite de la solubilité dans l'eau des termes inférieurs, solubilité qui a particulièrement gêné les auteurs cités.

A notre connaissance, l'acide α-céto-octanoïque a été seulement préparé par Adickes et Andresen, et par Smedley Maclean et Pearce ([20]). Tandis que Adickes et Andresen lui assignent pour point de fusion 32°, Smedley Maclean et Pearce indiquent 117°. Or l'acide que nous avons préparé donne aisément des cristaux très hygroscopiques, fondant à 34°, résultat en accord avec celui des premiers auteurs cités.

([20]) Wislicenus et Arnold, *Ann. der Chem.*, 1888, **246**, 333.
Adickes et Andresen, *Ann. der Chem.*, 1943, **555**, 48.
J. Schreiber, *C. R. Ac. Sc.*, 1944, **218**, 464.
Schinz et Hinder, *Helv. Chim. Acta*, 1947, **30**, 1349.
Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. Chim.*, 1904 [3], **31**, 1142.
Locquin, *Bull. Soc. Chim.*, 1904 [3], **31**, 1147.
Blaise, *Bull. Soc. Chim.*, 1916 [4], **19**, 16.
Claisen et Moritz, *D. Ch. G.*, 1880, **13**, 2121.
Moritz, *J. Chem. Soc.*, 1881, **39**, 14.
Moureu, Chovin et Petit, *C. R. Ac. Sc.*, 1951, **232**, 988.
Fittig et Dannenberg, *Ann. der Chem.*, 1904, **331**, 129.
Smedley Maclean et Pearce, *Biochem. J.*, 1934, **28**, 486.
Fichter et Willeman, *Ber. Chem. Ges.*, 1904, **37**, 2386.

Les esters α-cétoniques sont obtenus par la méthode habituelle d'estérification des acides mais en ayant soin d'éviter toute trace d'eau, car, ainsi que le fait remarquer Locquin [20], ces esters sont très facilement hydrolysables. Nous avons donc traité les acides par un alcool R'OH renfermant du gaz chlorhydrique sec :

$$R.CH_2.CO.COOH + R'OH \rightarrow R.CH_2.CO.COOR'.$$

Sans isoler l'acide cétonique, nous avons préparé les esters butyliques en faisant passer dans le sel de potassium $R.CH=C(OC_2H_5)COOK$ additionné de butanol, un courant d'HCl sec. Rendements : 68-70 p. 100 à partir des nitriles mis en jeu.

Comme les nitriles α-éthyléniques α-alcoxylés se préparent, quel que soit R, à partir des aldéhydes, produits commerciaux, avec de bons rendements, nous avons là un mode de préparation très général des acides et esters α-cétoniques $R.CH_2.CO.COOR'$, d'autant plus intéressant qu'il est rapide car il n'exige pas l'isolement des composés intermédiaires.

Partie expérimentale.

Sels de potassium des acides. $R.CH=C(OC_2H_5)COOK$. — Dans un ballon de 150 cm³ surmonté d'un réfrigérant, on dissout 0,15 mole de HOK dans 27 g d'alcool. Après refroidissement, on ajoute 0,10 mole de nitrile (1,5 mole de HOK pour 1 mole de nitrile). Le mélange s'échauffe ; quand il est revenu à la température ambiante, on le porte et maintient à reflux tant que l'ammoniac se dégage. Au bout d'environ 12 heures, on refroidit, chasse l'alcool en excès sous vide jusqu'à obtention d'une masse visqueuse, jaune orangé si $R=C_2H_5$ ou C_5H_{11} ; blanche, translucide et assez dure si R = H. C'est le sel de potassium des acides éthyléniques, sel qui sera le point de départ de tous les corps préparés dans ce chapitre.

Acides éthyléniques. $R.CH=C(OC_2H_5)COOH$. 1) R = H. — Le sel de potassium préparé comme ci-dessus est dilué dans le minimum d'eau au bain-marie tiède jusqu'à obtention d'une épaisse bouillie. On ajoute peu à peu HCl concentré jusqu'à acidité à l'hélianthine. Au fur et à mesure de l'addition d'acide la masse devient plus fluide et ClK précipite. On filtre et lave le précipité à l'éther. L'éther de lavage est joint au filtrat.

On chasse l'éther au bain-marie bouillant, laisse refroidir et met sous vide en chauffant au bain-marie jusqu'à 40° de façon à éliminer aussi complètement que possible l'eau résiduelle.

Le résidu est repris à l'alcool absolu, porté à l'ébullition. Un peu de ClK précipite, on filtre et lave le ClK à l'alcool bouillant. Cet alcool est

joint au filtrat. Ce filtrat, après élimination de l'alcool, fournit un liquide sirupeux, brun orangé, indistillable. C'est l'acide-lactone dont on fait la phénylhydrazone. On obtient des cristaux fondant à 197°5 ; recristallisés, ils se présentent sous la forme de fines aiguilles. Elles fondent à 198°5 (litt. 197°-198° ([16])).

2) $R = C_2H_5$ ***Ethoxy-2 pentène-2 oïque*** ($C_7H_{12}O_3$). — Le sel de potassium est repris par un peu d'eau tiède de façon à obtenir une bouillie moyennement fluide. On acidifie alors par la quantité juste suffisante d'acide chlorhydrique concentré (10 N), acidité à l'hélianthine ; le liquide se sépare en deux couches. On décante, extrait deux fois à l'éther la couche aqueuse, joint cet éther de lavage à la couche organique et sèche sur SO_4Na_2. Après départ de l'éther, on obtient l'acide attendu avec un rendement de 70 p. 100 à partir du nitrile. En voici les constantes :

E_{11} : 118°, d_4^{20} : 1,037, n_D^{20} : 1,4533.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 58,33 ; H, 8,33. — Tr. : C, 58,83 ; H, 8,75.

3) $R = C_5H_{11}$. ***Ethoxy-2 octène-2 oïque*** ($C_{10}H_{18}O_3$). — Le mode opératoire est identique au précédent :

$E_{0,5}$: 117°, d_4^{23} : 0,968, n_D^{23} : 1,4560. Rdt : 78 p. 100 à partir du nitrile.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 64,51 ; H, 9,67. — Tr. : C, 65,01 ; H, 10,09.

Au début de la distillation on observe quelques cristaux entraînés par le liquide. Séparés et recristallisés dans l'éther de pétrole, ils fondent à 34°5. Ils représentent, ainsi que nous le verrons ultérieurement, un peu d'acide cétonique $C_6H_{13}.CO.COOH$ formé au cours de l'opération.

Esters éthyléniques. $R.CH = C(OC_2H_5)COOC_2H_5$. — Ils sont également obtenus à partir des sels de potassium préparés ci-dessus.

La masse visqueuse restant dans le ballon après départ de l'alcool est additionnée, au bain-marie tiède, de benzène sec en quantité suffisante pour la rendre assez fluide. On verse le mélange dans un ballon muni d'un agitateur et d'un réfrigérant. On introduit du sulfate neutre d'éthyle fraîchement rectifié (1 mole de sulfate pour 1 de sel). On agite et chauffe à reflux au bain de paraffine pendant 8 heures. On laisse refroidir, reprend par l'eau, décante et sèche la couche benzénique sur SO_4Na_2. On chasse le benzène et distille ensuite sous vide :

1) R = C_2H_5. ETHOXY-2 PENTÈNE-2 OATE D'ÉTHYLE ($C_9H_{16}O_3$) :

E_{14} : 82°, d_4^{19} : 0,948, n_D^{19} : 1,4366.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 62,79 ; H, 9,30. — Tr. : C, 62,93 ; H, 9,38.

Rendement à partir du nitrile : 64 p. 100.

En fin de distillation, on recueille un peu de sulfate d'éthyle n'ayant pas réagi.

2) R = C_5H_{11}. ETHOXY-2 OCTÈNE-2 OATE D'ÉTHYLE ($C_{12}H_{22}O_3$) :

E_{14} : 121°, d_4^{20} : 0,926, n_D^{20} : 1,4421.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 67,28 ; H, 10,28. — Tr. : C, 67,58 ; H, 10,60.

Le rendement est de 60 p. 100 à partir du nitrile, en tête passe un peu de sulfate d'éthyle n'ayant pas réagi.

3) R = H. — A la distillation on observe deux paliers : le premier, 75-80 sous 18 mm, correspond à l'ester éthylénique :

$$CH_2 = C(OC_2H_5)COOC_2H_5,$$

le deuxième à l'acétal-ester $CH_3.C(OC_2H_5)_2COOC_2H_5$. Pour obtenir le premier seul, il est préférable d'utiliser la méthode suivante :

Préparation de l'α-éthoxy acrylate d'éthyle :

$$CH_2 = C(OC_2H_5)COOC_2H_5 \quad (C_7H_{12}O_3).$$

Le nitrile bromé, distillé (0,1 mole), est introduit dans un tricol muni d'un agitateur et d'un réfrigérant. On verse 20 cm³ d'alcool à 95° renfermant 0,15 mole de HCl gazeux et porte doucement à reflux pendant 4 heures. Le mélange refroidi est filtré, le précipité lavé avec un peu d'alcool. On chasse alors l'alcool jusqu'à 100° dans le liquide. Refroidi, le résidu est repris à l'éther, neutralisé par CO_3HNa et séché sur SO_4Na_2.

On chasse l'éther et le résidu est traité par la diéthylamine suivant la méthode utilisée lors de la préparation des nitriles. L'ester distille à 73° sous 17 mm. Rendement : 75 p. 100 à partir du nitrile bromé.

d_4^{19} : 0,994, n_D^{19} : 1,4338. R. M. calc. : 37,36, obs. : 37,71.

L'action de la dinitro-2,4 phénylhydrazine fournit la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'ester pyruvique, F. 155°.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 18,91 pour $C_{11}H_{12}N_4O_6$. — Tr. : N, 18,94.

Acétals esters. $R.CH_2.C(OC_2H_5)_2COOC_2H_5$. — Ils doivent se préparer en milieu parfaitement anhydre.

1) α,α-DIÉTHOXY PROPIONATE D'ÉTHYLE. $R = H$ ($C_9H_{18}O_4$). — Dans un ballon de 100 cm³ muni d'un réfrigérant, placé dans un chauffe-ballon électrique, on porte à reflux pendant 4 heures 0,1 mole d'ester éthylénique additionné de deux fois son volume d'éthanol absolu renfermant 0,15 mole d'HCl gazeux sec. On laisse revenir à la température ambiante et neutralise, en agitant, par CO_3HNa en poudre. Le précipité est filtré, lavé à l'alcool. Cet alcool de lavage est joint au filtrat. On chasse l'alcool en majeure partie, le résidu est repris à l'éther, lavé avec un peu d'eau, séché sur SO_4Na_2. Distillé, le produit fournit l'acétal-ester attendu avec un rendement de 79 p. 100. E_{18} : 87°, n_D^{22} : 1,4135, en bon accord avec la littérature ([21]).

Dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'ester pyruvique : F. 155°.

2) α,α-DIÉTHOXY VALÉRATE D'ÉTHYLE. $R = C_2H_5$ ($C_{11}H_{22}O_4$). — Un essai dans des conditions identiques aux précédentes mène, après reflux de 24 heures, neutralisation par CO_3HNa et départ de l'alcool, à un produit jaune paille. A la distillation on recueille un peu d'ester initial et il reste un produit orangé assez peu fluide. A la pompe, sous vide de 1 mm, il se décompose.

Le même essai est repris mais sans porter le produit à reflux. On le laisse 1 jour et demi à la température du laboratoire, le liquide d'abord incolore jaunit un peu.

En distillant on retrouve une partie d'ester initial, puis vient l'acétal, E_{12} : 96°.

Un essai au bain-marie à 50° pendant une journée ne nous a pas donné de meilleur résultat. Le produit isolé n'est pas très pur, même après rectification, nous donnons ses constantes à titre indicatif :

d_4^{20} : 0,966, n_D^{20} : 1,4213.

3) α,α-DIÉTHOXY OCTANOATE D'ÉTHYLE. $R = C_5H_{11}$ ($C_{14}H_{28}O_4$). — Un essai à froid (48 heures) dans des conditions identiques aux précédentes nous fournit, en dehors d'une partie assez importante d'ester initial, un peu d'acétal ester, distillant au premier tour de 120° à 125° sous 13 mm.

Rectifié, E_{12} : 125°, d_4^{21} : 0,942, n_D^{21} : 1,4311.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 64,61 ; H, 10,76. — Tr. : C, 64,99 ; H, 10,64.

Action de la dinitro-2,4 phénylhydrazine sur l'ester acétal : on

([21]) AUWERS, *Ber. Chem. Ges.*, 1911, **44**, 3523.

obtient, mais difficilement, après un séjour prolongé à la glacière, la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'ester α-cétooctanoïque :

$$C_6H_{13}.CO.COOC_2H_5,$$

F. 93°.

Acides α-cétoniques. R CH_2.CO.COOH. — 1) Acide α-cétovalérique :

$$R = C_2H_5 \quad (C_5H_8O_3).$$

8 g d'acide éthylénique $C_2H_5.CH = C(OC_2H_5)COOH$ et 15 cm³ de HCl N/10 sont chauffés à reflux pendant 8 heures environ. Refroidie, la solution est reprise à l'éther 3 ou 4 fois pour extraire l'acide très soluble dans l'eau (une extraction en continu ne nous a pas donné de meilleur rendement). La solution éthérée est séchée sur SO_4Na_2. Après départ de l'éther on recueille l'acide cétonique attendu avec un rendement de 71 p. 100.

E_{10} : 73°-74°, d_4^{14} : 1,097, n_D^{14} : 1,4283. R. M. calc. : 26,84, obs. : 27,22.

Remarque. — Il n'est pas nécessaire, si l'on désire atteindre directement l'acide α-cétonique, d'isoler l'acide éthylénique intermédiaire, le sel de potassium préparé comme on l'a indiqué à partir du nitrile éthylénique est acidifié par HCl concentré 10 N (acidité à l'hélianthine). La couche organique est décantée et mise à reflux avec HCl N/10. On suit alors la méthode ci-dessus. Le rendement se trouve amélioré : environ 60 p. 100 à partir du nitrile mis en jeu. En fin de distillation on recueille un peu d'acide éthylénique non transformé.

2) Acide α-cétocaprylique ou α-cétooctanoïque. R=C_5H_{11}, ($C_8H_{14}O_3$). — Une technique identique à la précédente permet de l'isoler avec un rendement de 78 p. 100 à partir du nitrile éthylénique. A la distillation on recueille un liquide mêlé de cristaux. Quelques centimètres cubes d'acide abandonnés à la glacière cristallisent rapidement.

Essorés, séchés entre deux plaques poreuses, les cristaux blancs obtenus absorbent rapidement l'humidité de l'air et deviennent déliquescents. Ils fondent à 34° (capillaire), et constituent l'acide :

$$C_6H_{13}.CO.COOH.$$

Voici les constantes prises sur un échantillon en surfusion :

E_{11} : 110°, d_4^{19} : 0,992, n_D^{19} : 1,4341. R. M. calc. : 40,70; obs. : 41,48.

Par action de la dinitro-2,4 phénylhydrazine dans les conditions habituelles, en présence d'alcool éthylique et de HCl, cet acide donne la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'ester éthylique α-cétocaprylique par suite de la transformation de l'acide en ester éthylique. Recristallisée dans l'alcool éthylique, elle fond à 93° et n'accuse pas de dépression quand elle est mélangée à la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'ester préparée ci-dessous.

Esters cétoniques. $R.CH_2.CO.COOC_2H_5$. — Dans un ballon muni d'un réfrigérant on introduit 0,1 mole d'acide α-cétonique, 50 g d'alcool absolu renfermant 0,5 g d'HCl gazeux sec. On laisse à reflux 4 à 5 heures. On chasse l'alcool en excès sous vide et distille l'ester obtenu. Toutes ces opérations se font en milieu anhydre.

α-CÉTOVALÉRATE DE BUTYLE. $C_3H_7.CO.COOC_4H_9$ ($C_9H_{16}O_3$). — On obtient au deuxième tour de distillation un peu de têtes constituées par un mélange d'acide et d'ester butylique.

L'ester butylique possède les constantes suivantes :

E_{12} : 93°, d_4^{24} : 0,954, n_D^{24} : 1,4230. R. M. calc. : 45,44, obs. : 45,91.

La dinitro-2,4 phénylhydrazone faite en présence d'alcool butylique forme des cristaux jaunes qui, recristallisés dans le butanol, fondent à 92°.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 15,90 pour $C_{15}H_{20}O_6N_4$. — Tr. : N, 15,89.

α-CÉTOOCTANOATE D'ÉTHYLE. $C_6H_{13}.CO.COOC_2H_5$ ($C_{10}H_{18}O_3$). — Malgré plusieurs rectifications, il est difficile de le séparer de l'acide initial, les points d'ébullition étant voisins :

E_{11} : 106°-107°, d_4^{23} : 0,944 : n_D^{23} : 1,4285. R. M. calc. : 50,06, obs. : 50,74.

Le rendement atteint 75 p. 100.

Les cristaux de dinitro-2,4 phénylhydrazone fondent à 93°.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 15,30 pour $C_{16}H_{22}N_4O_6$. — Tr. : N, 15,32.

α-CÉTOOCTANOATE DE BUTYLE. $C_6H_{13}.CO.COOC_4H_9$. ($C_{12}H_{22}O_3$). — Il a été préparé directement à partir du nitrile.

Dans un tricol de 250 cm³ surmonté d'un agitateur et d'un réfrigérant on dissout 0,3 mole de HOK dans 70 cm³ d'alcool butylique. On verse ensuite 33 g de nitrile $C_5H_{11}.CH=C(OC_2H_5)CN$ et on porte doucement à reflux pendant 12 heures. On refroidit par un mélange

glace-sel. Le ballon est muni d'un tube d'arrivée de gaz et d'un compte-bulles de sortie. En agitant, on fait passer un courant de HCl sec. Le ClK précipite. Quand le mélange est saturé d'HCl, on arrête et laisse revenir à la température ambiante. On porte ensuite à reflux au bain de paraffine pendant 3 heures en maintenant l'agitation.

Le précipité de ClK est filtré et lavé à l'éther. Le filtrat est neutralisé par CO_3HNa en poudre, filtré, débarrassé d'alcool butylique et repris à l'éther anhydre. Après départ du solvant l'ester distille, dès le premier tour, à point fixe :

E_{12} : 132°, d_4^{24} : 0,931, n_D^{24} : 1,4331. R. M. calc. : 59,30, obs. : 59,75.

Rendement : 69 p. 100 à partir du nitrile.

La dinitro-2,4 phénylhydrazone faite dans l'alcool butylique, donne après recristallisation dans ce même alcool des cristaux fondant à 86°.

Anal. : Calc. p. 100 : N, 14,21 pour $C_{18}H_{26}O_6N_4$. — Tr. : N, 14,12.

La même technique nous a permis de préparer l'α-cétovalérate de butyle décrit précédemment, avec un rendement de 61 p. 100 à partir du nitrile éthylénique.

α,α-DIÉTHOXY OCTANOATE D'ÉTHYLE. — Il a été préparé selon Claisen à partir de l'α-cétooctanoate d'éthyle. Dans un ballon on introduit 9,3 g d'ester, 8,5 g d'orthoformiate d'éthyle fraîchement distillé, 7 g d'alcool absolu distillé préalablement sur sodium et 50 gouttes d'alcool absolu renfermant 8 p. 100 de HCl gazeux sec.

On laisse 2 heures au bain-marie à 75° puis on neutralise par C_2H_5ONa, jusqu'à apparition d'une teinte bleue au tournesol. L'alcool étant chassé sous vide on lave avec un peu d'eau, reprend à l'éther et sèche sur SO_4Na_2.

L'éther éliminé, on distille sous 13 mm. On récupère 2 g d'orthoformiate n'ayant pas réagi. A la pompe, on obtient, après deux rectifications :

1) à 70°-80° sous 0,4 mm, l'ester initial,
2) à 80°-86° sous 0,4 mm, le mélange ester et acétal-ester,
3) à 86°-89° sous 0,4 mm, l'acétal-ester attendu.

Le résidu est important, le rendement faible. La dinitro-2,4 phénylhydrazine nous conduit à la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'ester $C_6H_{13}.CO.COOC_2H_5$ déjà rencontrée, F. 93°. Elle se fait lentement et difficilement.

TROISIÈME PARTIE

Action des magnésiens sur les nitriles α-éthyléniques α-alcoxylés.

Passage aux cétones α-éthyléniques et aux α-dicétones.

L'addition « normale » d'un magnésien sur un nitrile saturé conduit à une cétone, par l'intermédiaire d'une cétimine facilement hydrolysable :

$$R.CN + R'MgX \rightarrow (R, R')C = NMgX \xrightarrow{H_2O} R.CO.R'.$$

Cependant, avec les premiers termes des nitriles aliphatiques, on obtient, à côté d'une faible proportion de cétone, surtout des polymères : dimères et trimères du nitrile.

Les premiers représentants des nitriles éthyléniques (nitrile vinyl acétique, crotonique ([22]) ([23])) conduisent, eux aussi, sous l'action des magnésiens aliphatiques, à des polymères, polymères dus vraisemblablement à la mise en jeu des liaisons éthyléniques, le groupe — CN étant respecté. La polymérisation est donc toute différente de celle des nitriles saturés.

Dans ces conditions, il nous a paru intéressant d'examiner l'action des magnésiens sur les nitriles précédemment préparés.

Deux essais, avec le bromure d'éthyle magnésium, réalisés à la température ambiante avec les nitriles $R.CH=C(OC_2H_5)CN$, $R = H$ et C_5H_{11} ne nous ont pas donné de résultat intéressant. Par contre, à 0° la fonction nitrile réagit normalement : addition du magnésien sur la triple liaison, ce qui nous a permis de préparer les cétones α-éthyléniques (I) par hydrolyse ménagée des cétimines intermédiaires :

$$R\ CH=C(OC_2H_5)CN + R'MgX \rightarrow R.CH=C(OC_2H_5).C(R')NMgX$$

$$\xrightarrow{H_2O(H^+)} R.CH=C(OC_2H_5).CO.R' \qquad (I)$$

Une hydrolyse plus énergique permet d'atteindre, sans qu'il soit nécessaire d'isoler la cétone α-éthylénique, la dicétone α (II) :

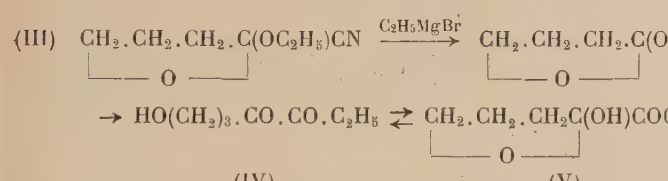
$$R.CH=C(OC_2H_5).CO.R' \xrightarrow{H_2O} R.CH_2.CO.CO.R'. \qquad (II)$$

([22]) Bruylants et Gevaert, *Bull. Acad. Sci. Belg.*, 1923, **9**, 27.
([23]) Bruylants et Mathus, *Bull. Acad. Sci. Belg.*, 1925, **11**, 636.

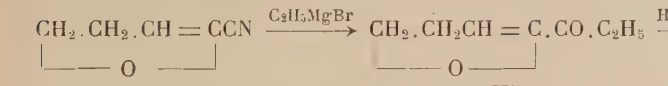
Nous avons ainsi une méthode générale de préparation des dicétones α à partir des aldéhydes commerciaux. Si les termes supérieurs ne sont pas décrits dans la littérature, les premiers sont, par contre, connus depuis longtemps. Citons, en particulier, la méthode de Bouveault et Locquin ([24]), faisant appel aux isonitrosocétones, celle de Blaise ([25]), et plus récemment, celle de Dufraisse et H. Moureu ([26]) s'adressant aux cétones α,ß-éthyléniques.

Les α-dicétones sont des composés présentant une coloration jaune caractéristique, distillant sans décomposition. Les α-dicétones aliphatiques ont une réfraction moléculaire normale : la conjugaison des deux carbonyles $O=C-C=O$ ne provoque pas d'exaltation.

Réalisée avec le nitrile furannique (III) la condensation magnésienne, nous a donné, avec un rendement d'ailleurs faible, également une dicétone α (IV) par suite de l'ouverture du cycle furannique sous l'action de HCl :



Cette dicétone-alcool pouvant d'ailleurs être mélangée à la forme cyclique (V). L'examen des constantes physiques : (IV) R. M. obs. : 35,96; calc. : 36,08 et (V) R. M. obs. : 31,46 ; calc. : 33,52 et la couleur jaune or du composé semblent indiquer une prédominance de la forme linéaire (IV). La cétone non saturée (VI) n'a pu être isolée dans l'action de C_2H_5MgBr sur le cyano-2 dihydro-4,5 furanne :



L'addition se fait toutefois et le produit brut fournit la même osazone que (IV).

Partie expérimentale.

α-éthoxy vinyl-éthylcétone. $CH_2=C(OC_2H_5).CO\,C_2H_5$ ($C_7H_{12}O_2$) ***ou éthoxy-2 pentène-1 one-3.*** — Dans un ballon muni d'un agitateur, d'une ampoule à brome et d'un réfrigérant, on prépare selon la méthode

([24]) Bouveault et Locquin, *Bull. Soc. Chim.*, 1904 [3], **31**, 1169.
([25]) Blaise, *C. R. Ac. Sc.*, 1904, **138**, 1107.
([26]) Dufraisse et H. Moureu, *Bull. Soc. Chim.*, 1927 [4], **41**, 1370.

classique 0,5 mole de bromure d'éthyl magnésium. Quand la réaction est terminée le ballon est refroidi par un bain glacé. On ajoute, alors, goutte à goutte, en agitant, 0,35 mole de nitrile $CH_2 = C(OC_2H_5)CN$, fraîchement distillé. La réaction, très vive, est exothermique, l'addition doit être faite très lentement de manière à éviter toute élévation de température. Le magnésien a tendance à se prendre en masse, il est nécessaire de diluer, avec de l'éther anhydre, plusieurs fois au cours de l'addition de façon à être toujours en présence d'une bouillie blanc gris semi-fluide. L'addition terminée, on agite encore une heure et on laisse reposer la nuit.

La décomposition du magnésien doit être faite très lentement par HCl 5 N glacé, le ballon étant refroidi par un mélange glace-sel. On obtient deux couches claires. La partie aqueuse est extraite trois fois à l'éther. Cet éther de lavage est joint à la couche organique qui est alors neutralisée par une solution saturée de bicarbonate de soude, lavée à l'eau et séchée sur SO_4Na_2.

L'éther est éliminé au bain-marie. Il reste 33 g de produit brut correspondant à la cétone éthylénique. C'est ce produit brut que l'on hydrolyse pour arriver aux dicétones. On en a distillé une partie pour isoler la cétone éthylénique. En tête passe un peu de pentane-dione 2-3, puis vient la cétone attendue : E_{15} : 53°-55°. Rectifiée deux fois, elle bout à 54° sous 15 mm :

d_4^{21} : 0,933, n_D^{21} : 1,4318. R. M. calc. : 35,72, obs. : 35,57.

α-butoxy vinyl-éthylcétone $CH_2 = C(OC_4H_9).CO.C_2H_5$ ($C_9H_{16}O_2$) ***ou butoxy-2 pentène-1 one-3*** — Elle a été préparée de la même manière que la précédente en utilisant le nitrile $CH_2 = C(OC_4H_9)CN$.

Par rectification on obtient :

En tête, un peu de pentane-dione 2-3, E_{14} : 30°, puis le nitrile initial récupéré E_{12} : 60°-65° et enfin la cétone éthylénique E_{12} : 76°-80°. Rectifiée deux fois, elle bout à 79°-80° sous 12 mm :

d_4^{18} : 0,908, n_D^{18} : 1,4389. R. M. calc. : 44,96, obs. : 45,18.

α-butoxy vinyl-butylcétone. $CH_2 = C(OC_4H_9).CO.C_4H_9$ ($C_{11}H_{20}O_2$) ***ou butoxy-2 heptène-1 one-3.*** — Elle se prépare selon la même technique en condensant le chlorure de butyl-magnésium avec l'α-butoxy acrylonitrile. Après élimination du nitrile n'ayant pas réagi, on obtient la cétone bouillant à 105° sous 12 mm. Le résidu est important, même lors de la deuxième rectification, ce qui révèle l'instabilité du composé à la chaleur. Le cœur présente les constantes :

d_4^{18} : 0,893, n_D^{18} : 1,4425. R. M. calc. : 54,26 ; obs. : 54,57.

Pentanedione 2-3 $CH_3\ CO.CO.C_2H_5$ ($C_5H_8O_2$). — Les cétones éthyléniques $CH_2=C(OR).CO\ C_2H_5$ conduisent par hydrolyse à la même dicétone : la pentane-dione 2,3 quel que soit le radical alcoxylé. Il n'est pas nécessaire de les isoler avant l'hydrolyse qui est réalisée sur le produit brut provenant de la condensation magnésienne après élimination de l'éther.

12 g de cétone sont versés dans une fiole, plongée dans l'eau glacée. On ajoute goutte à goutte un égal volume de HCl concentré, puis le même volume d'eau. On agite 2 heures sur secoueuse. La couche aqueuse acide est décantée, extraite à l'éther. Cet éther est joint à la couche organique. Cette dernière, neutralisée par une solution saturée de CO_3HNa, lavée avec un peu d'eau, est séchée sur SO_4Na_2. Après avoir chassé l'éther on distille.

La dicétone de couleur jaune intense, bout, après rectification à 109°5-110°5 sous 760 mm :

d_4^{18} : 0,970, n_D^{18} : 1,4068. R. M. calc. : 25,32, obs. : 25,36.

Dioxime — A 1 g de chlorhydrate d'hydroxylamine dissous dans 6 cm³ d'eau on ajoute 0,7 g de soude dans 7 cm³ d'eau, puis 1 g de propane dione 2,3 et finalement la quantité suffisante d'alcool à 95° pour solubiliser. On porte à reflux pendant 3/4 d'heure. Après refroidissement les cristaux blancs formés sont filtrés, séchés sur plaque poreuse et recristallisés dans un mélange eau-éthanol. F. 174° (Locquin indique E. 172°-173° (24)).

Heptanedione-2,3 $CH_3\ CO.CO.C_4H_9$ ($C_7H_{12}O_2$). — On l'obtient aisément par hydrolyse de la cétone éthylénique $CH_2=C(OC_4H_9).CO.C_4H_9$ avec HCl concentré. A partir de 42 g on a obtenu : l'alcool butylique, E_{15} : 34°-40°, provenant de l'hydrolyse, souillé de dicétone, puis la dicétone, liquide jaune E_{13} : 44°-47°. Le résidu est assez important. La rectification des têtes fournit 2 g de dicétone soit, au total, 21 g d'heptane dione-2,3, distillant au deuxième tour à 46° sous 13 mm. La couche aqueuse venant du magnésien, portée à reflux 1 h. 30, extraite à l'éther fournit encore 4 g de dicétone. En voici les constantes :

d_4^{18} : 0,919; n_D^{18} : 1,4150. R. M. calc. : 34,56, obs. : 34,87.

Elle fournit une dinitro-2,4 phénylosazone, cristaux orangés. F. 226°-226°5.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 23,00. — Calc. : 22,95 pour $C_{19}H_{20}O_8N_8$.

Phényl-1 propanedione-1,2. $C_6H_5\ CO\ CO\ CH_3$ ($C_9H_8O_2$). — On condense 0,5 mole de magnésien du bromo-benzène avec 35 g d'α-éthoxy acrylo-

nitrile. Il faut, au cours de la condensation, ajouter beaucoup d'éther anhydre pour éviter la prise en masse du magnésien. La décomposition par HCl (5 N) donne deux couches claires. La couche éthérée, séchée sur SO_4Na_2 et débarrassée d'éther a été hydrolysée par HCl 10 N. A la distillation, on trouve du bromobenzène n'ayant pas réagi et, en faible quantité, un produit, qui, malgré trois rectifications, ne bout pas à point fixe.

La couche aqueuse, portée à l'ébullition 1-2 heures, libère une couche organique que l'on décante. La phase aqueuse résiduelle est extraite trois fois à l'éther, cet éther est joint à la couche organique. On neutralise à l'aide d'une solution saturée de CO_3HNa, lave avec un peu d'eau et seche sur SO_4Na_2. Par distillation, on obtient 36 g de phényl-1 propanedione-1,2, jaune or ; bouillant à point fixe dès le premier tour : E_{13} : 100°. Le rendement, à partir du nitrile mis en jeu, est 70 p. 100.

Constantes : d_4^{21} : 1,099, n_D^{21} : 1,5332.

Heptanedione-3,4. $C_2H_5.CO.CO.C_3H_7$ ($C_7H_{12}O_2$). — On obtient selon la même technique, en condensant 0,8 mole de bromure d'éthylmagnésium avec 0,6 mole de nitrile $C_2H_5.CH=C(OC_2H_5)CN$, 70 g de produit brut. Non distillé, il est hydrolysé :

1) Essai d'hydrolyse avec l'acide formique. 10 g de produit sont agités 3 heures avec 2 cm^3 d'acide formique à 98 p. 100 dilué dans 10 fois son volume d'eau. On neutralise à l'aide d'une solution saturée de CO_3HNa, extrait à l'éther et sèche sur SO_4Na_2. L'hydrolyse n'a pas lieu et on récupère le produit initial.

2) Essai d'hydrolyse avec l'acide phosphorique. 10 g de produit sont également agités 3 heures avec 2 cm^3 de PO_4H_3 à 85 p. 100 dilué dans 10 volumes d'eau. On récupère le produit initial.

3) Dans ces conditions nous avons repris l'hydrolyse avec HCl concentré.

13 g de produit brut fournissent 9,5 g de dicétone jaune, bouillant de 45° à 50° sous 15 mm. Les constantes prises sur le cœur sont :

E_{15} : 47, d_4^{20} : 0,928, n_D^{20} : 1,4186. R. M. calc. : 34,56, obs. : 34,80.

Dioxime. — Cristaux blancs, recristallisés dans l'éthanol dilué d'eau. F. 169°. Locquin indique F. 167°-168° ([24]).

Nonanedione-4,5. $C_4H_9.CO.CO.C_3H_7$ ($C_9H_{16}O_2$). — La condensation de 0,4 mole de chlorure de butylmagnésium avec 0,3 mole de nitrile $C_2H_5.CH=C(OC_2H_5)CN$ a fourni 42 g de cétone éthylénique brute $C_2H_5.CH=C(OC_2H_5)CO.C_4H_9$. L'hydrolyse par HCl 10 N conduit à la

dicétone attendue, produit jaune, bouillant à 75°5 sous 15 mm. Elle est difficile à obtenir pure. Le cœur a les constantes suivantes :

d_4^{24} : 0,899, n_D^{24} : 1,4229. R. M. calc. : 43,80, obs. : 44,17.

Le résidu est important.

Dioxime. — Recristallisée dans l'éthanol dilué d'eau, elle fond à 172°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 15,00. — Calc. : 15,05 pour $C_9H_{18}O_2N_2$.

Phényl-1 pentanedione-1,2. $C_6H_5.CO.CO.C_3H_7$ ($C_{11}H_{12}O_2$). — Le nitrile $C_2H_5.CH=C(OC_2H_5).CN$, condensé avec le magnésien du bromobenzène, conduit, après hydrolyse par HCl 10 N, à un produit jaune distillant entre 130° et 140° sous 15 mm. Après rectification, la majeure partie passe à 130°-135° sous 15 mm. La dioxime, faite à partir de cette fraction, fond à 219°-220°.

Décanedione-3,4. $C_6H_{13}.CO.CO.C_2H_5$ ($C_{10}H_{18}O_2$). — La condensation de 0,4 mole de bromure d'éthylmagnésium avec 0,32 mole de nitrile $C_5H_{11}.CH=C(OC_2H_5)CN$ fournit 53 g de cétone éthylénique brute $C_5H_{11}.CH=C(OC_2H_5)CO.C_2H_5$ dont l'hydrolyse à HCl 10 N fournit 27 g de dicétone, liquide jaune intense, qui, rectifié, bout à 97°-98° sous 16-17 mm :

d_4^{20} : 0,897, n_D^{20} : 1,4362.

Dioxime. — F. 152°5.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 13,97. — Calc. : 14,00 pour $C_{10}H_{20}O_2N_2$.

Osazone. — Cristaux jaune-orangé, F. 179°-180°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 21,13. — Calc. : 21,13 pour $C_{22}H_{26}O_8N_8$.

Dodécanedione-5-6. $C_6H_{13}.CO.CO.C_4H_9$ ($C_{12}H_{22}O_2$). — Le magnésien du chlorure de butyle (0,3 mole) condensé avec 0,22 mole de nitrile $C_5H_{11}.CH=C(OC_2H_5).CN$ donne 42,5 g de cétone éthylénique brute $C_5H_{11}.CH=C(OC_2H_5).CO.C_4H_9$. Hydrolysée, elle donne seulement 18,5 g de dicétone d'un jaune intense, bouillant à 120°-125° sous 15 mm. Rectifiée, elle distille à 121° sous 16 mm :

d_4^{22} : 0,894, n_D^{22} : 1,4339. R. M. calc. : 57,66, obs. : 57,66.

Dinitro-2,4 phénylosazone. — Recristallisée dans l'éthanol, elle se présente sous forme d'aiguilles rouge feu. F. 181°5.

Phényl-1 octanedione-1,2. $C_6H_{13}.CO.CO.C_6H_5$ ($C_{14}H_{18}O_2$). — 0,2 mole de C_6H_5MgBr a été condensée avec 0,15 mole de nitrile :

$$C_5H_{11}.CH=C(OC_2H_5)CN.$$

Après hydrolyse par HCl 10 N et traitement habituel on distille sous 15 mm le bromobenzène n'ayant pas réagi. Le résidu est distillé sous 0,5 mm. Après des têtes passant entre 60° et 110° on recueille la dicétone de 115° à 130°. Rendement faible. Rectifiées, les fractions légères n'ont pas fourni de produit défini. La dicétone bout, après deux rectifications, à 125°-128° sous 0,4-0,5 mm.

Dinitro-2,4 phénylosazone. — Très belles paillettes rouge franc. F. 213°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 19,71. — Calc. : 19,37 pour $C_{26}H_{26}O_8N_8$.

Condensation magnésienne avec $CH_2.CH_2.CH_2.C(OC_2H_5)CN$ (cycle O). — Dans un tricol, on prépare 0,13 mole de bromure d'éthylmagnésium. La réaction terminée, on refroidit le ballon par un bain glacé et on additionne goutte à goutte 0,10 mole de nitrile fraîchement distillé. Il est nécessaire d'ajouter de l'éther anhydre à plusieurs reprises au cours de la condensation afin d'éviter la prise en masse du mélange. L'addition finie, on agite encore 1 à 2 heures et on laisse au repos une nuit. Le produit grisâtre obtenu est décomposé par HCl 5 N glacé, en maintenant la température vers 0°.

La couche aqueuse, rouge, est extraite trois fois à l'éther.

A la couche éthérée jaune or, on joint l'éther de lavage, neutralise par CO_3HNa, lave avec un peu d'eau et sèche sur SO_4Na_2. L'éther ayant été éliminé, le résidu est distillé sous vide. Après deux rectifications, on isole deux fractions :

1) E_{16} : 67° cétone $HO.CH_2.CH_2.CH_2.CO.CO.C_2H_5$ jaune or.

2) E_{15} : 82°-84° un peu de nitrile n'ayant pas réagi.

Constantes de la dicétone : d_4^{17} : 1,105, n_D^{17} : 1,4640. R. M. calc. : 36,08, obs. : 35,96.

Dinitro-2,4 phénylosazone. — Cristaux rouge-orangé. Purifiés dans l'éthanol, F. 240°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 21,95. — Calc. : 22,22 pour $C_{19}H_{20}O_9N_8$.

Condensation magnésienne avec le cyano-2 dihydro-4,5 furanne. — Effectué dans des conditions identiques, un essai avec le nitrile éthylénique ne nous a pas permis d'isoler le produit attendu, mais la dini-

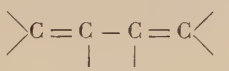
tro-2,4 phénylosazone faite sur le produit brut, non distillé, donne, après recristallisation dans l'éthanol, des cristaux jaune-orangé identiques aux précédents. F. 239°.

Anal. : Tr. p. 100 : N, 21,83. — Calc. : 22,22 pour $C_{19}H_{20}O_9N_8$.

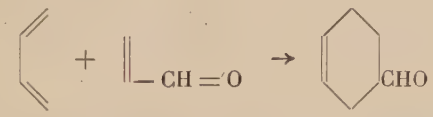
QUATRIÈME PARTIE

Condensations diéniques.

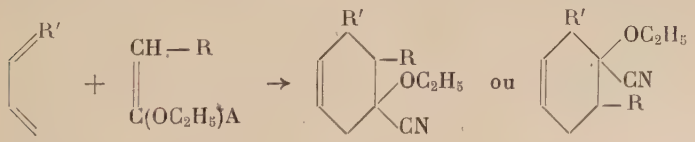
Synthèses de Diels-Alder avec les systèmes



On appelle réaction de Diels-Alder ([27]), ou synthèse diénique, l'addition, en 1-4 à un diène conjugué d'un composé présentant une liaison double ou triple, généralement activée par un groupement non saturé en position α, β :



Un grand nombre de composés peut servir de diénophiles. Les nitriles et esters éthyléniques étudiés dans les chapitres précédents possèdent une double liaison, activée par les groupements — OC_2H_5 et — CN ou $COOC_2H_5$, et il était à penser qu'ils pourraient se prêter à ce genre de condensation. L'action des nitriles ou esters asymétriques sur un diène également asymétrique peut conduire à deux isomères cyclohexéniques :



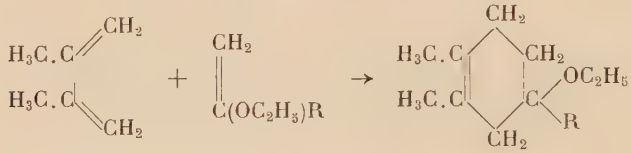
A = CN ou $COOC_2H_5$.

Sauf dans quelques cas particuliers, aucune règle ne permet de connaître, *a priori*, la position des groupes — OC_2H_5, — CN, — $COOC_2H_5$ par rapport à R' dans le cycle ainsi formé.

([27]) *Organic Reactions*, 1948, vol. 4, 1.

Nous avons commencé notre étude en faisant appel à un diène particulièrement actif, par suite de la substitution de groupes méthyl en position 2 et 3 : le diméthyl-2,3 butadiène. Nous l'avons poursuivie avec l'hexadiène-1,3, le cyclopentadiène, le sorbate d'éthyle et le furyléthylène.

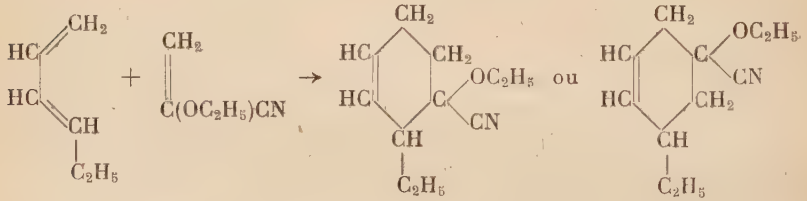
L'α-éthoxy acrylonitrile et son ester se condensent aisément avec le diméthyl-2,3 butadiène et fournissent avec des rendements de 86 et 59 p. 100 l'éthoxy-4 cyano-4 diméthyl-1,2 cyclohexène (I) et l'éthoxy-4 carbéthoxy-4 diméthyl-1,2 cyclohexène (II) :



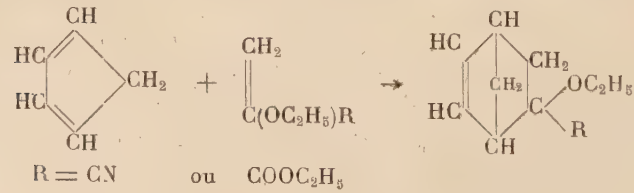
$R = CN$ (I), $COOC_2H_5$ (II).

Traité par la potasse alcoolique à 30 p. 100, puis par le sulfate neutre d'éthyle, le composé (I) conduit également à (II).

L'hexadiène-1,3 et l'α-éthoxy acrylonitrile donnent avec un rendement de 58 p. 100 l'éthoxy-4 cyano-4 éthyl-3 cyclohexène-1,2 ou l'éthoxy-5 cyano-5 éthyl-3 cyclohexène-1,2, selon le sens de l'addition du philodiène. Nous n'avons d'ailleurs pas déterminé les structures obtenues :



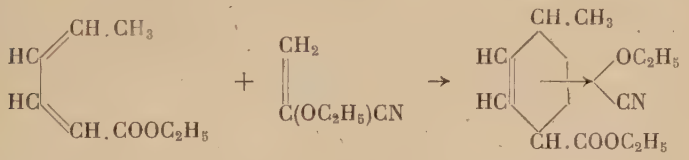
Le cyclopentadiène et l'α-éthoxy acrylonitrile conduisent au cyano-4 éthoxy-4 endométhylène-3,6 cyclohexène-1. Rendement 61 p. 100. Avec l'α-éthoxy acrylate d'éthyle on obtient le carbéthoxy-4 éthoxy-4 endométhylène-3,6 cyclohexène-1, avec un rendement de 65 p. 100.



$R = CN$ ou $COOC_2H_5$

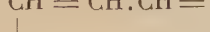
Nous attribuons à ces deux produits la configuration « endo » par application de la deuxième règle de Diels-Alder, indiquant la formation d'un « complexe d'orientation » suivant le maximum d'accumulation des doubles liaisons du diène et du diénophile ([27]). C'est ainsi que le cyclopentadiène et l'anhydride maléique ou l'acroléine conduisent à la formation de dérivés « endo » ([27]). Bruson étudiant l'action du cyclopentadiène sur l'acrylonitrile obtient le cyano-4 endométhylène-3,6 cyclohexène-1 ([28]).

Les essais de condensation avec le sorbate d'éthyle ont été moins heureux. Nous n'avons pas obtenu un produit très pur :



et là non plus, la position des groupements — OC_2H_5 et — CN n'a pas été précisée.

Nous avons tenté encore la condensation de l'α-éthoxy acrylonitrile avec le furyléthylène : $CH=CH.CH=C.CH=CH_2$ sans résultat :



il se forme une résine orange, due sans doute à la polymérisation du furyléthylène avant addition au nitrile.

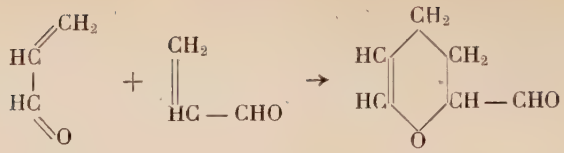
Abandonnant l'α-éthoxy acrylonitrile nous avons ensuite examiné le comportement de ses homologues $R.CH=C(OC_2H_5)CN$ ($R=C_2H_5$ ou C_5H_{11}) et du cyano-2 dihydro-4,5 furanne.

Tous les essais ont été négatifs : on récupère les produits de départ, tout au moins partiellement, et il y a formation de résines.

Il semble donc que le groupement $-CH_2$ du nitrile ou de l'ester acrylique joue un rôle essentiel dans ces synthèses diéniques, les doubles liaisons de ses homologues supérieurs, bien qu'activées par les mêmes groupes — CN et — OC_2H_5, sont beaucoup plus inertes.

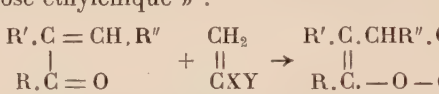
Synthèses de Diels-Alder avec les aldéhydes α-éthyléniques. — Le mécanisme de la dimérisation de l'acroléine et de ses homologues $R.CH=CH.CHO$, sous l'action de la chaleur, est semblable à celui de la réaction de Diels-Alder, ainsi que l'a montré Scherlin ([29]) dans le cas de l'acroléine : l'une des molécules joue le rôle de diène (addition en 1-4), l'autre de diénophile (addition en 1-2) :

([28]) Bruson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1942, **64**, 2457.
([29]) Scherlin, *Chem. J. Allg.*, 1938, **8**, 22.



Par la suite, plusieurs auteurs ([30]) ([31]) ont montré que le diénophile pouvait être différent de l'aldéhyde α-éthylénique et ils ont essayé, avec succès, de condenser les aldéhydes α-éthyléniques avec des éthers vinyliques, des méthacrylates, des oléfines et des nitriles méthacryliques. Il suffit, pour que la réaction soit satisfaisante, que la dimérisation du composé carbonylé, non saturé en α, β soit plus lente que son addition sur le système antagoniste.

Au cours de nombreuses expériences, Curtis Smith et ses collaborateurs ([30]), ont remarqué que l'addition se fait toujours de sorte que « l'oxygène du carbonyle conjugué vienne se souder au carbone bisubstitué du composé éthylénique » :

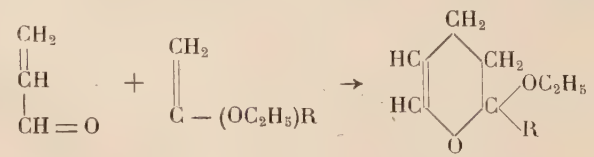


Cette remarque se vérifiant quels que soient les substituants X, Y, du composé : CH_3, $n.C_4H_9$ ou CN, $COOCH_3$, OCH_3, C_6H_5, ce qui semble éliminer tout mécanisme polaire.

Dans ces conditions, nous pouvions espérer atteindre les dihydropyrannes substitués en condensant les nitriles α-éthyléniques α-alcoxylés avec l'acroléine et ses homologues.

Toutes nos expériences avec le crotonaldéhyde ont échoué, quel que soit le nitrile utilisé. Avec l'acroléine, seuls, l'α-éthoxy acrylonitrile et l'ester nous ont donné les dihydropyrannes attendus avec de bons rendements. La condensation du nitrile est assez délicate par suite de la facile polymérisation des deux réactants, aussi est-il indiqué d'opérer en présence de solvant.

Adoptant les conclusions de Curtis Smith, nous avons attribué aux adducts les formules suivantes :



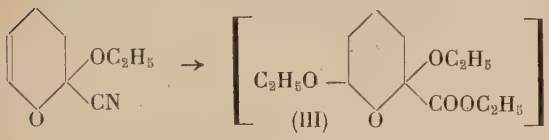
R = CN (I) ou $COOC_2H_5$ (II)

dont nous avons vérifié l'exactitude.

([30]) Curtis Smith, Douglas Norton et Ballard, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5267, 5270, 5273, 5280, 5282.

([31]) Longley Emerson, *J. Am. Chem. Soc.*, 1950, **72**, 3079.
R. Paul et S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 672.

Le composé (I) réagit vivement sur l'alcool contenant un peu de HCl, selon le comportement caractéristique d'un oxyde vinylique. Le nitrile se transforme ainsi en ester, avec ouverture de l'hétérocycle et formation d'un acétal-ester, le diéthoxy-4,4 valérate d'éthyle (IV) :



(III)

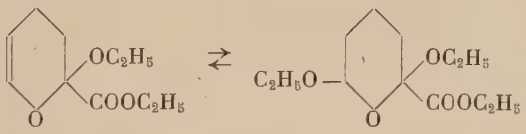
$$\rightarrow (C_2H_5O)_2CH\ (CH_2)_3COOC_2H_5$$

(IV)

Ce dernier réagit sur la dinitro-2,4 phénylhydrazine et conduit à la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'aldéhyde :

$$HOC.CH_2CH_2CH_2.COOC_2H_5.$$

D'autre part, nous avons essayé de préparer (III) par fixation de C_2H_5OH sur la double liaison de (II) :



Malheureusement, par suite de la réversibilité de la réaction, nous n'avons pu isoler ce composé à l'état pur : il perd C_2H_5OH à la distillation.

Partie expérimentale.

Préparation des diènes. — Nous avons été amenée à préparer quelques diènes conjugués et nous commencerons par en rappeler rapidement la formation.

Diméthyl-2,3 butadiène. — Il a été préparé par déshydratation du pinacol sous l'action d'une trace d'acide fort tel que HBr ([32]). Le diène est conservé à 0° sur Cl_2Ca.

Hexadiène-1,3. — Préparé selon :

$$C_2H_5.CH=CH.CH_2.CH_2OH \xrightarrow{SOCl_2} Cl.CH_2.CH_2.CH=CH.C_2H_5$$
$$\rightarrow CH_2=CH.CH=CH.C_2H_5$$

0,1 mole de chloro-1 hexène-3 et 0,15 mole de potasse sèche pulvérisée

([32]) Vavon, Dulou, Lozac'h, *Manipulations de chimie organique*, Masson, 1946.

sont introduites dans un récipient en fonte muni d'une colonne à distiller. On chauffe doucement à flamme nue. L'hexadiène distille entraînant avec lui l'eau formée au cours de la réaction. On arrête quand le thermomètre placé dans la colonne à distiller indique 100°. L'hexadiène est lavé avec un peu d'eau, décanté, séché sur Cl_2Ca. Rectifié, il passe à 72°-73° sous 760 mm. Il est conservé à la glacière sur Cl_2Ca.

Cyclopentadiène. — Il a été obtenu à partir du dicyclopentadiène (*) suivant la technique décrite dans *Organic Syntheses* ([33]). Le cyclopentadiène est conservé à la glacière mais doit être utilisé le plus rapidement possible.

Sorbate d'éthyle. $CH_3.CH=CH.CH=CH.COOC_2H_5.(C_8H_{12}O_2)$. — Préparé par estérification de l'acide sorbique (*).

$$CH_3.CH=CH.CH=CH.COOH \xrightarrow{C_2H_5OH,HCl} CH_3.CH=CH.CH=CH.COOC_2H_5.$$

On chauffe à reflux pendant 3 heures 25 g d'acide sorbique et 100 cm^3 d'alcool absolu renfermant 2 g de HCl sec.

L'ester distille à 80° sous 15 mm. Rendement : 90 p. 100.

Furyléthylène. — En présence d'acide malonique, le furfural conduit à l'acide furylacrylique dont la décarboxylation ultérieure donne le furyléthylène bouillant à 98°-99° sous 760 mm :

$$\underset{\text{O}}{CH=CH.CH=C.CHO} \xrightarrow{H_2C(COOH)_2} \underset{\text{O}}{CH=CH.CH=C.CH=CH.COOH} \rightarrow CO_2 + \underset{\text{O}}{CH=CH.CH=C.CH=CH_2}.$$

On a utilisé la préparation mise au point par Paul et Tchelitcheff ([34]) qui évite l'isolement de l'acide furylacrylique.

Synthèses diéniques. — Dans toutes ces condensations le nitrile ou l'ester est en léger excès par rapport au diène : 1,1 mole de nitrile ou d'ester pour 1 mole de diène. Les produits doivent toujours être fraîchement distillés et les diènes additionnés de quelques paillettes

---

(*) Ces produits nous ont été fournis par M. le Professeur Paul, Société Rhône-Poulenc, à qui nous exprimons nos remerciements.

([33]) *Organic Syntheses*, 1952, vol. **32**, 41.

([34]) R. Paul et S. Tchelitcheff, *Bull. Soc. Chim.*, 1947, 453.

d'hydroquinone. Les rendements sont calculés par rapport au nitrile ou à l'ester mis en jeu, en tenant compte de la fraction récupérée.

Ethoxy-4 cyano-4 diméthyl 1,2 cyclohexène ($C_{11}H_{17}ON$). — A 5,6 g d'α-éthoxy acrylonitrile, on ajoute 4,2 g de diméthyl-2,3 butadiène. On chauffe en tube scellé à 180°, pendant 6 heures. On distille les produits brun rouge formés.

On recueille 3 fractions :

E_{760} : 69°-70°, 1 g de diméthyl-2,3 butadiène n'ayant pas réagi.
E_{13} : 33°, 2,5 g de nitrile initial.
E_{15} : 109°, 4,9 g d'éthoxy-4 cyano-4 diméthyl-1,2 cyclohexène, liquide incolore d'odeur agréable. Rdt : 86 p. 100.
d_4^{18} : 0,960, n_D^{18} : 1,4673. R. M. calc. : 51,74, obs. : 51,77.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 73,74 ; H, 9,49 ; N, 7,82. — Tr. : C, 73,54 ; H, 9,71 ; N, 8,03.

Ethoxy-4 carbéthoxy-4 diméthyl-1,2 cyclohexène ($C_{13}H_{22}O_3$). — On traite 4,8 g d'α-éthoxy acryloester et 2,5 g de diméthyl-2,3 butadiène dans les conditions opératoires précédentes. Rendement : 59 p. 100. Constantes de l'adduct :

E_{18} : 129°, d_4^{23} : 0,987, n_D^{23} : 1,4610. R. M. calc. : 62,88, obs. : 62,83.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 69,02 ; H, 9,73. — Tr. : C, 69,00 ; H, 9,68.

Passage de l'éthoxy-4 cyano-4 diméthyl-1,2 cyclohexène (I) ***à l'éthoxy-4 carbéthoxy-4 diméthyl 1,2 cyclohexène*** (II). — 6 g du composé (I) et 10 g d'alcool éthylique 95° renfermant 3 g de potasse sont chauffés à reflux pendant 1 jour. On chasse l'alcool et reprend par le benzène pour fluidifier. On ajoute 6 g de sulfate neutre d'éthyle et chauffe à reflux 5 heures. Le mélange est repris à l'eau, décanté et séché sur SO_4Na_2. On obtient l'ester attendu (II) bouillant à 129° sous 18 mm :

d_4^{18} : 0,991, n_D^{18} : 1,4629.

Hexadiène-1,3 et α-éthoxy acrylonitrile ($C_{11}H_{17}ON$). — 6,3 g de nitrile, 4,7 g d'hexadiène sont chauffés 9 heures en tube scellé à 200°-210°. Par distillation on obtient un peu d'hexadiène, puis 2,7 g de nitrile n'ayant pas réagi et 3,8 g d'adduct distillant de 97° à 102° sous 14 mm. Le cœur présente les constantes suivantes :

E_{14} : 100-101°, d_4^{20} : 0,945, n_D^{20} : 1,4603. R. M. calc. : 51,74, obs. : 51,90.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 73,74 ; H, 9,49 ; N, 7,82. — Tr. : C, 73,95 H, 9,45 ; N, 7,91.

Ethoxy-4 cyano-4 endométhylène-3,6 cyclohexène-1 ($C_{10}H_{13}ON$). — 2,8 g de nitrile et 2,5 g de cyclopentadiène sont chauffés 2 heures à 170°. Le liquide brun obtenu est distillé et fournit un peu de cyclopentadiène, 0,5 g de nitrile, un peu de dicyclopentadiène, E_{14} : 58°, et 2,3 g d'adduct distillant à 94° sous 14 mm. Rectifié, il bout à 92° sous 13 mm. Voici ses constantes :

d_4^{20} : 1,020, n_D^{20} : 1,4724. R. M. calc. : 44,92, obs. : 44,78.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 73,61 ; H, 7,97 ; N, 8,58. — Tr. : C, 73,76 ; H 7,94 ; N, 9,00.

Ethoxy-4 carbéthoxy-4 endométhylène-3,6 cyclohexène-1 ($C_{12}H_{18}O_3$). — 4 g d'α-éthoxy acrylo-ester, 2,8 g de cyclopentadiène sont chauffés 2,30 h. à 190°. On a obtenu un peu de dicyclopentadiène, 0,5 g d'ester et 3,3 g d'adduct ; en voici les constantes :

E_{13} : 104°, d_4^{22} : 1,037, n_D^{22} : 1,4635. R. M. calc. : 56,06, obs. : 55,83.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 68,57 ; H, 8,57 ; O, 22,85. — Tr. : C, 69,21 ; H, 8,37 ; O, 22,61.

α-éthoxy acrylonitrile et sorbate d'éthyle ($C_{13}H_{19}O_3N$). — 5,6 g d'α-éthoxy acrylonitrile et 7,5 g de sorbate d'éthyle sont chauffés 1 heure à 210°. Le produit rouge obtenu, distillé, permet de récupérer 3,2 g de nitrile n'ayant pas réagi et 3,2 g d'adduct qui passe à 86°-87° sous 0,08 mm. Ce composé n'est pas pur, voici ses constantes à titre indicatif :

d_4^{22} : 1,035, n_D^{22} : 1,4634. R. M. calc. : 62,63, obs. : 63,12.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 65,82 ; H, 8,01 ; N, 5,90 ; O, 20,25. — Tr. : C, 65,56; H, 8,05 ; N, 6,72 ; O, 19,86.

Ethoxy-2 cyano-2 dihydro-3,4 pyranne ($C_8H_{11}O_2N$). — Plusieurs essais ont été réalisés sans solvant en chauffant en tube scellé 2,8 g de nitrile et 1,4 g d'acroléine (si les deux produits n'ont pas été soigneusement rectifiés, ils fournissent, dès qu'ils se trouvent en contact, une belle résine blanche, assez dure). Le meilleur rendement a été 70 p. 100. Afin d'éviter cette facile polymérisation on a dilué les réactants dans le toluène. 5 cm³ de toluène sec, 2,8 g de nitrile et 1,4 g d'acroléine sont chauffés à 155°-160° pendant 6,30 h. Après départ du toluène, le liquide brun obtenu fournit 0,8 g de nitrile initial et 2,5 g d'adduct. Rendement : 81 p. 100. En voici les constantes :

E_{13} : 72°, d_4^{21} : 1,036, n_D^{21} : 1,4421. R. M. calc. : 39,52, obs. : 39,08.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 62,74 ; H, 7,18 ; N, 9,15. — Tr. : C, 62,40 ; H, 7,51 ; N, ; 8,67.

Ethoxy-2 carbéthoxy-2 dihydro-3,4 pyranne ($C_{10}H_{16}O_4$). — 4,8 g d'α-éthoxy acrylo-ester et 1,7 g d'acroléine sont chauffés 6,30 h. à 140°. On a obtenu à la distillation un peu d'acroléine, 2 g d'ester récupéré et 3 g d'adduct distillant à 103°-104° sous 13 mm dont voici les constantes :

d_4^{23} : 1,063, n_D^{23} : 1,4472. R. M. calc. : 50,66, obs. : 50,29.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 60,00 ; H, 8,00. — Tr. : C, 60,11 ; H, 8,01.

Un essai dans le toluène à 160° pendant 7 heures n'a pas donné de meilleur résultat.

Ethoxy-2,6 carbéthoxy-2 tétrahydropyranne ($C_{12}H_{22}O_5$). — A 3,6 g d'éthoxy-2 carbéthoxy-2 dihydro-3,4 pyranne, on ajoute un égal volume d'alcool absolu renfermant 1 g d'HCl gazeux. Le mélange s'échauffe et brunit. On laisse reposer 2 à 3 heures, neutralise par CO_3HNa en poudre, filtre et chasse l'alcool sous vide. On recueille 3,6 g d'un produit bouillant à 135° sous 18 mm mais qui se décompose au cours de l'opération. A titre indicatif :

d_4^{20} : 1,069, n_D^{20} : 1,4522. R. M. calc. : 62,01, obs. : 62,10.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 58,53 ; H, 8,94. — Tr. : C, 59,00 ; H, 8,41.

Passage de l'éthoxy-2 cyano-2 dihydro-3,4 pyranne à l'ester diéthoxy-4,4 valérique ($C_{11}H_{22}O_4$). — Dans un ballon, on introduit 7 g de nitrile fraîchement distillé et 15 cm³ d'alcool à 95° renfermant 4 g de HCl gazeux. La réaction immédiate porte le liquide à ébullition. On chauffe à reflux 30 minutes. Le mélange noircit, on neutralise par CO_3HNa en poudre, filtre, chasse l'alcool sous vide, reprend le résidu à l'éther, lave à l'eau, décante et sèche sur SO_4Na_2. L'ester bout à 105°-106° sous 18 mm. Voici ses constantes :

d_4^{19} : 0,979, n_D^{19} : 1,4297. R. M. calc. : 57,95, obs. : 57,49.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 60,55 ; H, 10,10. — Tr. : C, 60,98 ; H, 9,98.

Il fournit la dinitro-2,4 phénylhydrazone de l'aldéhyde ester :

$$HO.C(CH_2)_3.COOC_2H_5.$$

F. 66°5.

Anal. : Calc. p. 100 : C, 48,14 ; H, 4,93 ; N, 17,28 pour $C_{15}H_{16}O_6N_4$. — Tr. : C, 48,28 ; H, 5,20 ; N, 17,25.

Condensations diéniques.

Diène	Diénophile	Durée	$t°$	Rdt en adduct. p. 100
Acroléine.	α-éthoxy acrylonitrile.	6,30 h.	155-160	81
»	α-éthoxy acrylate d'éthyle.	6,30 h.	140	76
Diméthyl-2,3 butadiène.	α-éthoxy acrylonitrile .	6 heures	180	86
» »	α-éthoxy acrylate d'éthyle.	6 heures	175	59
Sorbate d'éthyle.	α-éthoxy acrylonitrile.	1 heure	210	55
Cyclopentadiène.	α-éthoxy acrylonitrile.	2 heures	170	61
»	α-éthoxy acrylate d'éthyle.	2,30 h.	190	65
Hexadiène-1,3.	α-éthoxy acrylonitrile.	9 heures	200	58
Diméthyl-2,3 butadiène.	Ethoxy-1 cyano-1 butène-1.	1,10 h.	180	Résine
» »	Cyano-2 dihydro-4,5 furanne.	3 heures	170	Résine
Furyléthylène.	α-éthoxy acrylonitrile.	2 heures	125	Résine
Acroléine.	Ethoxy-1 cyano-1 butène-1.	6 heures	140	Goudron
»	Cyano-2 dihydro-4,5 furanne.	6,30 h.	140	Rien
Crotonaldéhyde.	α-éthoxy acrylonitrile ou α-éthoxy acrylate d'éthyle.	7 heures	150	Rien

CONCLUSION

Le présent travail a permis l'étude de la réactivité de la double liaison du cyano-2 dihydro-4,5 furanne et d'une façon générale des nitriles α-éthyléniques α-alcoxylés, $R.CH=C(OC_2H_5)CN$, dont la préparation a été généralisée.

De cette étude se dégagent les conclusions suivantes :

A) ***En série aliphatique,*** cette liaison double est particulièrement active quand $R=H$.

1) Les alcools (en présence de méthylate de sodium) et les amines s'additionnent seulement au nitrile : $CH_2=C(OC_2H_5)CN$. Le groupement $-OC_2H_5$ détermine le sens de fixation et son influence l'emporte sur le groupement CN. Dans ces additions, les groupements OR et $N(R)_2$ se portent en α de CN.

L'antagonisme des deux systèmes :

$$\rangle C=\underset{|}{C}-O- \qquad \text{et} \qquad \rangle C=\underset{|}{C}-CN$$

rend les réactions plus difficiles qu'avec le nitrile acrylique

L'addition des amines est nettement moins aisée que celle des alcools, sauf toutefois si elle est très basique (pyrrolidine), la basicité des amines joue donc un rôle déterminant.

Les nitriles éthoxylés $R.CH_2.C(OR')(OC_2H_5)CN$ sont transformés facilement en esters acétals :

$$R.CH_2.C(OC_2H_5)(OR')COOC_2H_5.$$

2) De même, les condensations diéniques ne sont possibles qu'avec les composés :

$$CH_2 = C(OC_2H_5)\,A, \qquad A = -CN \quad \text{et} \quad COOC_2H_5$$
à l'exclusion de $R.CH = C(OC_2H_5)\,A$.

Ce sont les carbures diéniques (diméthyl-2,3 butadiène, cyclopentadiène) et l'acroléine qui fournissent des adducts dans les meilleures conditions. Les homologues supérieurs de l'acroléine ne s'additionnent pas, ce qui montre le rôle essentiel joué par le groupe $-CH_2$ dans ces condensations.

3) Les esters éthyléniques $R.CH = C(OC_2H_5)COOC_2H_5$ aisément obtenus à partir des nitriles, additionnent difficilement les alcools R'OH, en présence de HCl, sauf si R = H. Ici encore l'influence de $-OC_2H_5$ l'emporte sur celle de $COOC_2H_5$, et les radicaux $-OR'$ se fixent en α de $-COOC_2H_5$.

4) Traités par la potasse, les nitriles : $R.CH = C(OC_2H_5)CN$, conduisent aux acides éthoxylés (B) dont l'hydrolyse aisée permet l'obtention des acides et esters α-cétoniques avec d'excellents rendements :

$R.CH = C(OC_2H_5)\,COOH$ (B) et $R.CH_2\,CO.COO\,A$ $A = H$ ou R'

Si R = H, l'acide pyruvique, instable en milieu chlorhydrique, conduit immédiatement à un acide lactonique.

B) ***En série hétérocyclique,*** le cyano-2 dihydro-4,5 furanne additionne aisément les alcools (en présence de méthylate de sodium) et les amines, ces dernières plus difficilement.

Le passage aux esters alcoxylés :

$$CH_2.CH_2.CH_2.C(OR)COOR$$
$$\text{└——O——┘}$$

s'effectue dans de bonnes conditions, tant à partir du nitrile ou de l'ester éthylénique :

$$CH_2\ CH_2.CH = C.A \qquad A = CN \quad \text{ou} \quad COOC_2H_5$$
$$\text{└—— O ——┘}$$

que du nitrile alcoxylé :

$$CH_2\ CH_2.CH_2.C(OR)CN.$$
$$\text{└—— O——┘}$$

Mais contrairement à l'α-éthoxy acrylonitrile, le cyano-2 dihydro-4.5 furanne ne permet pas de condensations diéniques.

C) ***L'addition des magnésiens*** se fait normalement sur le système CN des nitriles $R.CH=C(OC_2H_5)CN$, les cétones éthyléniques obtenues s'hydrolysent aisément en dicétones α dont on a ainsi une nouvelle méthode de préparation très générale :

$$R.CH=C(OC_2H_5)CN \xrightarrow{R'MgX} R.CH=C(OC_2H_5).CO.R' \xrightarrow{H_2O(H^+)} R.CH_2CO.CO.R'.$$

Le groupement CN des nitriles :

$$CH_2.CH_2.CH=CCN \qquad \text{et} \qquad CH_2.CH_2.CH_2.C(OR)CN$$
$$\text{(O)} \qquad\qquad\qquad\qquad \text{(O)}$$

réagit bien avec les magnésiens mais avec ouverture de l'hétérocycle conduisant à une α-dicétone-alcool dans de mauvaises conditions.

(Laboratoire de Chimie du P. C. B. (Professeur H. Normant*)*
Faculté des Sciences, Paris).

LIVRES NOUVEAUX

Methoden der Organischen Chemie, 4e édition, par E. Müller, avec la collaboration de O. Bayer, H. Meerwein et K. Ziegler.

Tome IV : partie 2 : *Méthodes chimiques générales :* 1 004 pages, 77 dessins. Prix relié toile : 152 D. M. Georg Thieme, éditeur, Stuttgart, 1955.

C'est le quatrième volume de cette importante collection, qui vient de paraître. Ce tome, uniquement consacré à quelques « méthodes générales de la Chimie organique », permet au lecteur d'avoir une vue générale sur l'emploi de ces méthodes.

Les quatre premiers chapitres traitent de la catalyse : catalyse acide et basique par H. Kenecka (60 p.), catalyse sur anion ou cation complexe par G. Hesse (76 p.), méthodes de préparation des catalyseurs et des mélanges catalytiques par K. Wimmer (104 p.), conduite des réactions catalytiques hétérogènes par G. Schiller (114 p.) et par H. Kröper (80 p.).

Les deux chapitres suivants décrivent les méthodes générales de pyrogénation par H. Koch (22 p.) et les réactions électrochimiques par F. Müller (48 p.).

Deux chapitres sont consacrés, l'un aux méthodes de dédoublement d'un racémique en antipodes optiques par W. Theilacker (34 p.), l'autre aux méthodes de préparation des composés organiques contenant des éléments isotopiques par F. Weygand et H. Simon (90 p.).

Le Professeur K. Ziegler traite des formations et des transformations des composés contenant des grands cycles (94 p.).

Enfin, l'ouvrage se termine par deux chapitres concernant les réactions biochimiques par B. Helferich, H. Stetter et J. Krebs (60 p.), et la microbiologie par W. Reisner (20 p.).

L'ouvrage est illustré de nombreux tableaux qui rendent les plus grands services au lecteur. La bibliographie s'arrête généralement fin 1953, pourtant, dans certains chapitres, elle a pu être poursuivie jusqu'au milieu de 1954.

Il est à signaler que les chapitres traitant de la catalyse hétérogène sont présentés par les meilleurs spécialistes de la B. A. S. F. de Lud-

wigshafen qui, ainsi, nous font profiter de leur grande expérience dans la recherche industrielle.

Volumes antérieurement parus :

Tome II : Analytischen Methoden.
Tome VII_2 : Sauerstoffverbindungen II : aldehyde.
Tome VIII : Sauerstoffverbindungen III.

A. Willemart.

Analyse qualitative rapide des cations, par G. Charlot, Professeur à l'Ecole Supérieure de Physique et de Chimie de Paris, avec la collaboration de Mlle D. Bézier et M. R. Gauguin, 2e édition, 1 vol. 16 × 25, 52 pages avec 5 figures. Prix : 450 fr. Dunod, Paris, 1955.

Dans cet ouvrage, les auteurs décrivent une méthode d'analyse qualitative, adoptée et éprouvée dans de nombreux établissements d'enseignement et laboratoires industriels au cours de ces dernières années. Chaque élément est caractérisé en présence de tous les autres sans séparation ou avec le minimum de séparations, ceci par la mise en œuvre des moyens modernes : réactifs et solvants organiques, formation de complexes, influence du *p*H, etc. L'emploi de l'hydrogène sulfuré est supprimé.

La méthode, très rapide, permet la recherche d'un seul élément indépendamment des autres, en général en quelques minutes et se prête particulièrement bien à l'utilisation de la technique semi-microchimique ; la plupart des caractérisations ne demandent alors qu'une goutte de solution. L'ensemble de la méthode nouvelle et de la technique semi-microchimique permet une grande économie de temps et de réactifs.

Dans cette nouvelle édition refondue, on notera que de nouvelles caractérisations sont proposées pour certains éléments ; mais surtout les séparations qui étaient nécessaires pour la recherche des métaux alcalino-terreux et alcalins sont maintenant supprimées, grâce à l'utilisation des « complexons ». Ces éléments peuvent maintenant être caractérisés avec autant de facilité et de sécurité que ceux des autres groupes.

Cet ouvrage, utile à l'étudiant, à l'ingénieur et à l'aide-chimiste, intéressera donc tous les chimistes qui désirent se tenir au courant de l'actualité. E. P. I.

Kräfte und Strukturen bei Kolloïden, 1 vol. Darmstadt, Steinkopff, 1954.

Ce volume contient les mémoires présentés au 16e Congrès de la Kolloïd Gesellschaft à Hamburg les 19 et 20 septembre 1953. Notons

que ce congrès a réuni 400 personnes ; le lecteur fera lui-même la comparaison avec la France dont l'enseignement dit « supérieur » ignore purement et simplement la chimie colloïdale.

Les 26 mémoires, dont un en français et deux en anglais, proviennent de 25 laboratoires appartenant à sept nations. Sept traitent de généralités concernant les colloïdes ou les macromolécules ; cinq des couches minces superficielles ; trois des savons ; quatre de questions intéressant la biologie, les autres étant plus dispersés encore. Le volume n'a donc pas beaucoup d'unité ; c'est simplement le tome 136 du *Kolloïd Zeitschrift*.

Il ne peut être question de donner ici une analyse de ces mémoires. Les plus intéressants sont ceux qui résument des travaux antérieurs et constituent une mise au point. Une place à part doit être réservée à E. J. W. Verwey qui expose de manière remarquablement claire et accessible sa théorie générale de la stabilité des colloïdes hydrophobes. Mais des observations de portée générale se trouvent aussi dans les mémoires consacrés à la structure des liquides gélifiables (Dervichian, Joly) à la constitution des particules colloïdales (Feitknecht) au mécanisme de la polymérisation (Lange). Une place assez importante est donnée aux discussions : les oppositions qui se manifestent mettent en évidence la difficulté des questions et la diversité des points de vue.

J. Duclaux.

Méthodes électrochimiques d'analyse, par G. Charlot et D. Bézier, 98 pages. Masson et Cie, éditeurs, 120, bd Saint-Germain.

Dans ce nouvel ouvrage, les auteurs ont groupé, complété, précisé, tous les chapitres d'électrochimie de leur livre : *Analyse Quantitative Minérale* (3e édition à paraître, mars ou avril 1955. Masson et Cie éditeurs).

L'étude des principales méthodes électrochimiques d'analyse : électrolyse, polarographie, potentiométrie, ampérométrie, coulométrie, traitées précédemment, y est reprise sous une forme nouvelle, en faisant intervenir les courbes de polarisation. L'utilisation de ces courbes, permet en effet, d'expliquer et de prévoir bon nombre de phénomènes.

L'ouvrage comprend les chapitres suivants :

I. — *Méthodes électrochimiques d'analyse :* les phénomènes au cours de l'électrolyse. Théorie simplifiée. Théorie utilisant les courbes de polarisation. Influence des phénomènes de migration et de diffusion.

II. — *Séparation par électrolyse :* Réalisation pratique. Appareillage.
III. — *Electrolyse interne.*
IV. — *Electrographie.*
V. — *Polarographie.*
VI. — *Potentiométrie :* Potentiel des électrodes indicatrices. Potentiométrie à courant nul et à une seule électrode indicatrice. Potentiométrie avec deux électrodes indicatrices. Potentiométrie bimétallique. Potentiométrie à courant d'électrolyse constant.
VII. — *Ampérométrie :* Ampérométrie classique. Une seule électrode indicatrice. Ampérométrie avec deux électrodes indicatrices. Caractéristiques de l'ampérométrie et domaine d'application.
VIII. — *Coulométrie :* Coulométrie à potentiel constant. Coulométrie à intensité constante.
IX. — *Conductimétrie :* Exemples d'application. Conductimétrie à haute fréquence.

Une documentation des plus récentes, suivie des index « matières » et « auteurs » termine le livre.

Grâce aux nombreux exemples traités dans les divers chapitres, M. G. Charlot et Mlle D. Bézier, comme toujours, à l'avant-garde du progrès de l'analyse chimique, ont su montrer le parti que l'analyste peut tirer de l'étude des courbes de polarisation.

Tous les chimistes consulteront ce bref exposé avec intérêt et profit.

Odette Grosdenis.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1956, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 2365, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3395. — 8-1956.

ÉTUDE DES GERMANATES SPINELLES [1]

Par A. DURIF-VARAMBON, E. F. BERTAUT et R. PAUTHENET

Introduction. — Le spinelle type est $Mg^{++}Al_2^{+++}O_4^{--}$. Un grand nombre de substances cristallisent dans cette structure (type H11 des *Strukturberichte*, I), en particulier les ferrites de formule MFe_2O_4, combinaisons d'un oxyde bivalent MO (M = Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn) et de Fe_2O_3.

Des spinelles XY_2O_4, où X est un élément tétravalent et Y un élément bivalent, sont bien connus (exemples : stannates et titanates). L'élément tétravalent peut aussi être le germanium.

Dans la première partie de ce travail nous étudions quelques germanates spinelles purs et leurs solutions solides avec des germanates non spinelles afin de délimiter leur domaine de stabilité. Celui-ci dépend principalement des rayons des atomes constituants et de leur coordination. Dans la seconde partie nous étudions quelques séries intéressantes de solutions solides de germanates avec des ferrites spinelles de formule MFe_2O_4. Enfin dans la troisième partie nous étudions leurs propriétés magnétiques à la lumière de la théorie du ferrimagnétisme de M. Néel (1948, 1949, 1950).

Rappelons brièvement la terminologie actuellement adoptée des spinelles. Dans la maille il y a 8 unités de formule XY_2O_4. Pour les 24 cations il y a 8 sites A et 16 sites B disponibles. A et B sont par définition des sites où le cation est respectivement entouré par un tétraèdre et un octaèdre d'oxygène. Un spinelle XY_2O_4 est dit « normal » quand X est en A et Y en B. Il existe des spinelles « inverses » où X est en B, une moitié des Y se trouvant en B, l'autre en A (exemple $Fe(FeNi)O_4$). Enfin il existe un grand nombre de spinelles intermédiaires dans lesquels la distribution des cations sur les divers sites varie en fonction de la température (exemples : Fe_2CuO_4, Fe_2MgO_4) (cf. Weil, Bertaut et Bochirol (1950) ; Bertaut (1950), (1951) ; Sage et Guillaud (1950)).

---

[1] Des extraits de cette étude ont été présentés au IIIe Congrès International de Cristallographie, Paris, juillet 1954.

PREMIÈRE PARTIE

I. — Germanates spinelles.

Les composés GeM_2O_4 ne sont pas tous du type spinelle et le tableau I montre les types de structure que GeO_2 forme avec les oxydes bivalents de Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Be dans ses combinaisons GeM_2O_4.

TABLEAU I

Germanates GeM_2O_4.

M	Types de structure	Mailles	Groupes d'espace	Références
Be	Phénacite	$a = 7{,}68$ Å, $\alpha = 108°1'$	$C_{3i}^2 - R\bar{3}$	(1) (2)
Zn	Phénacite	$a = 8{,}74$ Å, $\alpha = 107°45'$	*Idem*	(1) (2)
Mg	Spinelle	$a = 8{,}255$ Å	O_h^7	(1) (4) (5)
	Olivine	$a = 4{,}915$ Å $b = 10{,}295$ Å $c = 6{,}020$ Å	D_{2h}^{16}	(1) (4) (5)
Fe	Spinelle	$a = 8{,}411$ Å	O_h^7	
Co	Spinelle	$a = 8{,}322$ Å	O_h^7	
Ni	Spinelle	$a = 8{,}231$ Å	O_h^7	(1)
Cu	Inconnu			
Mn	Inconnu			

(1) V. M. GOLDSCHMIDT, *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen*, Math. Phys. Klasse, 1931, **184**. 190.
(2) W. SCHÜTZ, *Zeit. f. Phys. Chemie*, 1935, B **31**, 292.
(3) V. M. GOLDSCHMIDT, *Zeit. f. Phys. Chemie*, 1932, B **17**, 172.
(4) H. HAUPTMANN, *Nachr. Göttng. Ges.*, 1931, **184**.
(5) R. ROY et D. M. ROY, *Am. Min.* 1954, **39**, 340.

On voit qu'au point de vue structural Ge ressemble tantôt à Ti en formant des spinelles, tantôt à Si en formant des structures du type phénacite et olivine.

$GeZn_2O_4$ est en effet isostructural de $SiZn_2O_4$ (willémite) et de $SiBe_2O_4$ (phénacite). $GeMg_2O_4$ existe sous deux formes allotropiques, l'une spinelle, l'autre, stable aux températures élevées, est isostructurale de $SiMg_2O_4$ (olivine). Il existe un parallélisme étroit entre la coordination de Zn et Mg dans les structures spinelles et non spinelles. Zn a une coordination tétraédrique dans $SiZn_2O_4$ et dans le spinelle

$ZnFe_2O_4$, tandis que Mg a une coordination octaédrique dans l'olivine et préfère celle-ci également dans les deux formes du germanate de Mg et dans le ferrite de Mg.

Préparation. — Au point de vue historique le premier germanate spinelle, celui de Ni, a été préparé par Goldschmidt (1931). Nous avons préparé facilement $GeCo_2O_4$ en chauffant à 900°C le mélange d'oxydes et enfin $GeFe_2O_4$ par chauffage à 900°C et à l'abri de l'air d'un mélange de $GeO_2 + \frac{1}{2}(Fe + Fe_3O_4)$.

Paramètres et structure. — La figure 1 montre les mailles des spinelles et à titre de comparaison celles des oxydes MO (échelle de droite;

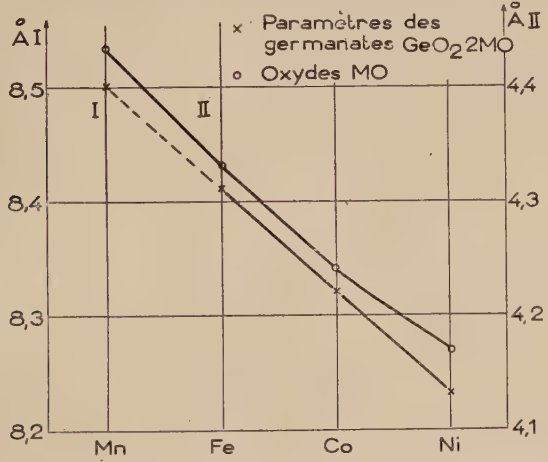


Fig. 1. — Comparaison des paramètres des oxydes MO et des germanates GeM_2O_4.

Graphique I et échelle I : paramètres de GeM_2O_4.
Graphique II et échelle II : paramètres de MO.

M = Ni, Co, Fe) correspondants. Le parallélisme est évident. On constate un accroissement régulier de 0,09 Å lorsqu'on passe d'un spinelle au suivant dans l'ordre Ni, Co, Fe. La maille du spinelle hypothétique $GeMn_2O_4$ s'extrapolerait vers 8,50 Å et cela fixe une limite supérieure de stabilité des germanates spinelles (cf. tableau II).

$GeCu_2O_4$ n'existe pas, mais Cu peut se substituer à Fe, Co et Ni dans une certaine limite avec déformation de la maille (Bertaut et Delorme, 1954). Il est assez remarquable que dans le système $GeCo_{2-x}Cu_xO_4$ *loc. cit.*, les paramètres correspondant à la déformation quadratique

TABLEAU II

Mailles comparées des spinelles GeM_2O_4 *et des oxydes* MO.

M	GeM_2O_4	MO
Ni.	8,232	4,168
Mg	8,255	4,205
Co.	8,322	4,24
Fe.	8,411	4,332
Mn		4,435

maximum sont $a = 8{,}24$ et $c = 8{,}49$ Å, c'est-à-dire délimitent juste le domaine de stabilité des germanates spinelles.

Les spinelles GeM_2O_4 préparés (M = Fe, Co, Ni) sont miscibles en toute proportion.

TABLEAU III

Germanate de fer, $GeFe_2O_4$.

hkl	$F_{calc.}$	$F_{obs.}$	*hkl*	$F_{calc.}$	$F_{obs.}$
111	0	0	533	2,4	2,4
220	2,4	2,6	622	1,0	0,8
311	3,2	3,3	444	1,2	1,1
(222)	1,0	1,7	(551,711). . .	0,2	0
400	2,6	2,7	642	1,7	1,7
(331)	0,1	0	731,553 . . .	2,1	2,1
422	2,1	2,2	800	4,4	3,9
511,333 . . .	2,7	2,8	(733)	0,3	0
440	5,7	5,6	822,660 . . .	1,6	1,5
(531)	0,2	0	555,715 . . .	2,0	1,7
620	1,9	2,0			

Dans le cas de superpositions, une valeur moyenne a été adoptée, les indices entre parenthèses n'ont pas été utilisés dans le calcul de moindres carrés :

On a : $R = \Sigma \,||\, F_{calc.} \,| - |\, F_{obs.} \,||\, / \Sigma \,|\, F_{obs.} \,| = 0{,}06$.

Le tableau III résume les mesures d'intensités, effectuées sur un diagramme de poudres de $GeFe_2O_4$. Ces mesures, corrigées de l'absorption, du facteur de Lorentz et de polarisation, établissent clairement que le spinelle est normal. Dans cette étude le tableau IV est d'un usage commode. La première colonne classe les raies suivant les valeurs de $(h^2 + k^2 + l^2)$. Les colonnes suivantes contiennent les coefficients par lesquels on doit multiplier les facteurs atomiques de l'oxygène et de l'atome moyen sur A et sur B (par exemple : le facteur de structure de (400) est $F(400) = 4f_O - f_A + 2f_B$; f = facteur atomique). La mesure du rapport d'intensités des raies (422) et (400) est particulièrement sensible à la position des atomes (Bertaut, 1950-1951). On a ici pour un spinelle normal $\frac{I(422)}{I(400)} = 2{,}5$, pour un spinelle inverse 0,66 et pour un spinelle désordonné 0,77, la valeur observée 2,45 étant très proche de celle calculée pour le spinelle normal (1).

Le paramètre u de position des oxygènes (cf. *Strukturberichte* SBI, p. 350) déterminé par la méthode des moindres carrés est 0,375, c'est-à-dire correspond à un paquetage cubique compact et régulier des atomes d'oxygène (C'est la valeur $u = 3/8$ qui a été adoptée pour le tableau IV).

Tableau IV

Catégories	$h^2 + k^2 + l^2$	O	Sites A	Sites B
a	$32n$	4	1	2
b	$16n + 11$		$\sqrt{2}/2$	1
c	$16(2n + 1)$	4	-1	2
d	$32n + 12$	-4		2
e	$16n + 8$		1	
f	$16n + 3$		$-\sqrt{2}/2$	1

(1) Ces valeurs sont calculées pour la radiation du cobalt qui déprécie le facteur atomique du fer de $\Delta f = 3.9$ (dispersion anormale). On constate également l'extinction des raies f (cf. tableau IV) telles que (111), (331), etc.

Le fait que Ge^{4+} est sur les sites tétraédriques, le différencie de Ti^{4+} qui dans les spinelles préfère les sites octaédriques. Il y a deux raisons principales à cela. La première est que Ge^{4+}, comme Si^{4+} a une préférence marquée pour une coordination tétraédrique (cf. structures de willémite et d'olivine, tableau I). La deuxième est que Ge^{+4} a un rayon très faible ($r = 0{,}44$ Å sur un site tétraédrique) et qu'en règle générale un spinelle XY_2O_4 est normal lorsque les rayons de X et de Y diffèrent considérablement (exemples : $CdFe_2O_4$; Cd^{2+} ($r = 0{,}99$ Å) est considérablement plus grand que Fe^{3+} ($r = 0{,}67$ Å); $GeCo_2O_4$; Ge^{4+} est considérablement plus petit que Co^{2+} ($r = 0{,}82$ Å)).

Remarque. — Les raisons de valence ne sont pas seules valables. L'ion Sn^{4+}, homologue de Ge^{4+}, a une préférence pour les sites octaédriques dans les stannates spinelles. D'autre part la prédilection de Ge^{4+} pour des sites tétraédriques n'est pas une règle absolue. Si GeO_2 cristallise habituellement (1) dans la structure de SiO_2-α (quartz), il existe une modification allotropique (2) cristallisant comme TiO_2 rutile (Goldschmidt, 1932, Laubengayer et Morton, 1932), dans laquelle Ge a une coordination octaédrique, les distances Ge-O variant entre 1,86 et 1,89 Å. Le rayon moyen de Ge^{4+} est alors de 0,54 Å, donc très proche de celui de Al^{3+} que l'on trouve dans les spinelles aussi bien sur les sites B que A. La variation du nombre de coordination ne parvient pas à expliquer l'écart entre les rayons tétraédriques, $r = 0{,}44$ Å et octaédriques, $r = 0{,}54$ Å, et l'hypothèse la plus raisonnable que l'on puisse faire, est que Ge dans la coordination tétraédrique possède un caractère partiellement covalent alors que le caractère ionique est plus prononcé dans la coordination octaédrique. La conclusion que nous voulons tirer de cette remarque est que ce qui est vrai pour les spinelles binaires GeM_2O_4 (M = Fe, Co, Ni) ne l'est pas forcément pour des spinelles ternaires et que Ge *peut* alors se trouver dans des sites octaédriques.

II. — Solutions solides de germanates.

Pour suivre la transition spinelle-olivine et spinelle-phénacite nous avons étudié les systèmes suivants :

a) $GeCo_{2-x}Mg_xO_4$; *b*) $GeNi_{2-x}Mg_xO_4$; *c*) $GeCo_{2-x}Zn_xO_4$.

La transition spinelle-olivine. — Le germanate de Mg existe sous deux formes, l'une olivine, l'autre spinelle, stable à basse température seulement. L'existence de cette dernière forme a été mentionnée

(1) Description hexagonale, $a = 4{,}97$ Å ; $c = 5{,}65$ Å ; $Z = 3$; Densité $D_x = 4{,}28$.
(2) $a = 4{,}39_5$ Å ; $c = 2{,}85_2$ Å ; $D_x = 6{,}26$.

d'abord par Goldschmidt dans une annotation (1931). Elle a été contestée par Romeijn (1953). Rustum Roy (1954) a préparé la « serpentine » $3MgO$, $2GeO_2$, $2H_2O$ par synthèse hydrothermale sous pression. La décomposition de cette substance, à 520° C, sous une pression de 700 kg/cm² a donné lieu au « talc » $Mg_3Ge_4O_{10}(OH)_4$ et à $GeMg_2O_4$ sous forme d'octaèdres bien cristallisés. La maille de ce spinelle est $a = 8{,}255$ Å. La transition spinelle-olivine se situe à 1 005° C. Elle est très lente et R. Roy a noté un accroissement de volume de 8,2 p. 100 pour la forme olivine ($a = 4{,}915$; $b = 10{,}295$; $c = 6{,}020$ Å).

Pour la préparation de la forme spinelle nous avons utilisé le procédé de dosage du germanium de Mueller (1922). La préparation consiste à dissoudre GeO_2 (0,431 g) dans l'eau (100 cm³), à ajouter du sulfate de Mg (25 cm³ de solution 1 N) et du sulfate d'ammonium (15 cm³ de solution 2 N) et à précipiter $GeMg_2O_4$ par NH_4OH. On porte à ébullition pour mieux concrétiser le précipité, ce qui facilite sa filtration. Le produit est très mal cristallisé, car sur le diagramme Debye-Scherrer n'apparaissent que deux halos, caractéristiques de matières amorphes, et ce n'est qu'après un recuit de 12 heures à 600° C que le diagramme caractéristique du spinelle apparaît aux rayons-X. La maille mesurée est de $a = 8{,}26$ Å. Nous pensons que la mesure de R. Roy ($a = 8{,}255$ Å) est plus précise, car les raies sont encore très larges, indiquant un domaine cristallin cohérent de 100 Å environ (d'après la largeur de la raie (311) (1)).

Le rapport observé des intensités des raies (400) et (422) est :

$$\frac{I(400)}{I(422)} = 1{,}7.$$

Les rapports calculés pour un spinelle normal, inverse et désordonné sont respectivement 1,67, 6,67 et 3,33. $GeMg_2O_4$ est un spinelle normal comme il fallait s'y attendre. Le spinelle se conserve à 800° C, mais un recuit prolongé à 900° C fait déjà apparaître les raies d'olivine (à côté des raies de spinelle qui deviennent floues). La température de transformation est donc certainement inférieure à 1 005° C. La vitesse de cette transformation que R. Roy appelle « sluggish », c'est-à-dire paresseuse, semble donc dépendre de la dimension des cristallites.

La transformation spinelle-olivine est irréversible, c'est-à-dire la forme olivine, une fois formée, ne se transforme plus, à la pression ordinaire et aux températures inférieures à 1 000° C, en spinelle.

L'étude suivante des solutions solides de $GeMg_2O_4$ avec les germanates de Co et de Ni n'est valable que pour la température de prépara-

(1) Les largeurs de raies ne sont pas uniformes. En particulier les raies (400) et (800) sont relativement fines. On en conclut qu'il y a un désordre dans l'empilement des plans d'atomes selon une direction quaternaire. Ce type de désordre sera étudié dans une publication séparée.

tion (950° C). A cause des difficultés de préparation nous avons remis à plus tard l'étude du diagramme complet. Mais il est probable que la structure de spinelle y soit stable au-dessous de 800° C.

$GeCo_{2-x}Mg_xO_4$. — Le graphique de la figure 2 montre les paramètres de la série $GeCo_{2-x}Mg_xO_4$, la température de trempe étant de 950° C. La substitution progressive de Co par Mg diminue le paramètre de la maille. La transition spinelle-olivine se produit au voisinage de la composition $x = 1{,}5$ ($GeCo_{0,5}Mg_{1,5}O_4$). Au fur et à mesure que Mg entre dans la maille, l'intensité de la réflexion (622) diminue jusqu'à une faible fraction de sa valeur initiale (1/8) alors que (422) garde une intensité constante. Comme les facteurs de structure ont les valeurs $F(422) = f_A$ et $F(622) = 2f_B - 4f_0$ (cf. tableau III), cela signifie que

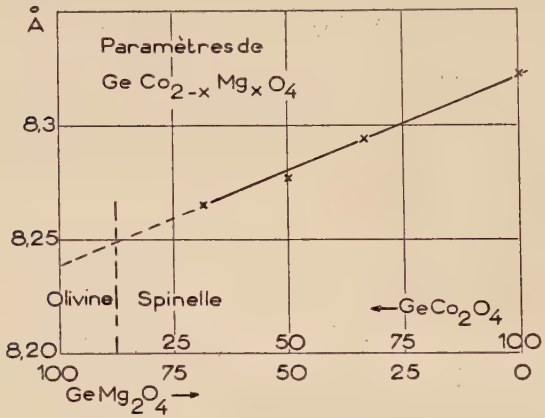


Fig. 2. — Transition olivine-spinelle.
Paramètres de $GeCo_{2-x}Mg_xO_4$.

le pouvoir diffusant des sites B seul doit décroître, en d'autres termes que Mg se substitue à Co sur les sites octaédriques comme il fallait s'y attendre.

Pour la composition $GeCo_{0,25}Mg_{1,75}O_4$ le diagramme de Debye-Scherrer ne montre que les raies caractéristiques de l'olivine. La possibilité de la substitution isomorphe Co-Mg existe donc des deux côtés du diagramme.

Remarquons enfin que la transition spinelle-olivine a lieu à la limite inférieure de la stabilité des germanates spinelles, c'est-à-dire au voisinage du paramètre de $GeNi_2O_4$ ($a = 8{,}23$ Å) (cf. tableau V).

Tableau V

Transition spinelle-olivine dans $GeCo_{2-x}Mg_xO_4$.

x	0	0,67	1,0	1,33	1,67
a	8,322	8,294	8,277	8,265	Olivine

Transition spinelle-phénacite dans $GeCo_{2-x}Zn_xO_4$.

x	0	1
a	8,312	8,350

Spinelle limite pour $x = 1$.

GeNi$_{2-x}$Mg$_x$O$_4$. — La préparation exige ici des homogénéisations et recuits répétés (4 jours de chauffage des oxydes à 1 000° C). La composition $GeNi_{0,67}Mg_{1,33}O_4$ a encore la structure de spinelle. Pour $x = 0,5$, c'est-à-dire pour la composition $GeNi_{0,5}Mg_{1,5}O_4$ les raies de la structure d'olivine commencent à apparaître et dans $GeNi_{0,33}Mg_{1,67}O_4$ elles sont nettes quoique faibles à côté des raies de spinelle. Comme le paramètre de la maille ne varie pratiquement pas ($a = 8,23$ Å), la seule conséquence observable est l'entrée de Mg dans les sites B du réseau, révélée par la disparition progressive de la réflexion (222) et l'affaiblissement considérable de la raie (622).

La transition spinelle-phénacite. — ***Le système*** $GeCO_{2-x}Zn_xO_4$. — La substitution de Zn dans le réseau de $GeCo_2O_4$ produit une légère augmentation de la maille. Au fur et à mesure que x augmente, la raie (111) apparaît nettement et les intensités des raies (222) et (622) croissent considérablement. Cela signifie qu'un élément plus lourd que Co doit venir accroître le pouvoir diffusant des sites octaédriques B. On ne peut *a priori* dire si c'est Ge ou Zn. La diffraction neutronique pourrait évidemment résoudre ce problème. Il paraît cependant plus probable que Ge reste sur les sites A et que la substitution de Co par Zn se fasse sur les sites B, les rayons de Co^{++} et Zn^{++} étant très voisins (0,82 Å).

La phase spinelle limite a pour composition $GeCoZnO_4$ et pour para-

mètre $a = 8{,}35$ Å. Pour $x > 1$ le domaine est biphasé, sans variation appréciable des paramètres des deux phases, spinelle et type phénacite.

La transition a ici lieu assez loin des limites de stabilité des germanates spinelles. On a affaire à une transition conditionnée par la valence plutôt que par la « géométrie » des rayons atomiques. Dès que le cobalt est minoritaire sur les sites B, il ne peut plus arrêter la tendance de Zn et de Ge à prendre les coordinations tétraédriques qu'ils ont dans la structure de $GeZn_2O_4$ (type phénacite) (cf. tableau V).

DEUXIÈME PARTIE

Les ferrogermanates.

Nous avons étudié les séries *simples* du type $(GeM_2O_4)_x(Fe_2MO_4)_{1-x}$ avec M = Co, Fe, Ni et des séries du type mixte $(GeM_2O_4)_x(Fe_2NO_4)_{1-x}$ avec M = Co et N = Mg ou Zn. Tous les produits ont été trempés à 950° C (sauf spécification).

Séries simples. — $(GeCo_2O_4)_x(Fe_2CoO_4)_{1-x}$. — La préparation se fait par chauffage du germanate et du ferrite de cobalt. Il n'y a pas de lacunes de miscibilité à aucune température et le paramètre de la maille varie régulièrement lorsqu'on passe du germanate au ferrite de Co (voir fig. 3 et tableau VI).

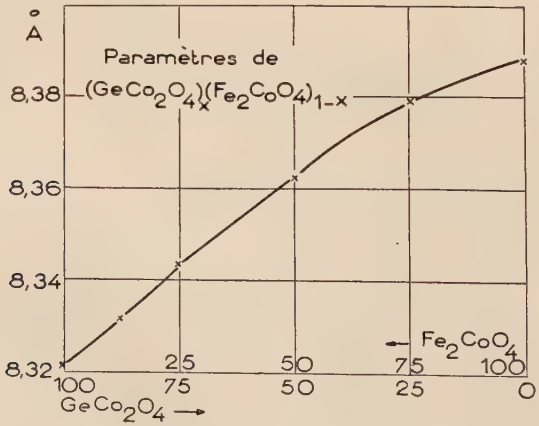


Fig. 3. — Ferrogermanates simples.
Paramètres de $(GeCo_2O_4)_x(Fe_2CoO_4)_{1-x}$.

$(GeNi_2O_4)_x(Fe_2NiO_4)_{1-x}$. — Dans la région pauvre en ferrite, centrée autour de la composition $x = 0{,}75$, la solubilisation est difficile et ne s'obtient que vers 1 000° C. La variation du paramètre est sensiblement linéaire.

$(GeFe_2O_4)_x(Fe_3O_4)_{1-x}$. — A cause de l'oxydation facile de FeO la série a été préparée en tube scellé à partir des constituants :

$$x\mathrm{GeO_2} + \frac{x}{2}(\mathrm{Fe} + \mathrm{Fe_3O_4}) + (1-x)\mathrm{Fe_3O_4},$$

vers 950° C, pendant 12 heures.

TABLEAU VI

Solutions solides $[GeCo_2O_4]_x[Fe_2CoO_4]_{1-x}$.

x	1,0	0,875	0,750	0,500	0,250	0,0
a	8,322	8,332	8,344	8,365	8,379	8,383

Solutions solides $[GeFe_2O_4]_x[Fe_3O_4]_{1-x}$.
$a = 8{,}41$ Å pour tout le domaine.

Les paramètres de $GeFe_2O_4$ et de Fe_3O_4 étant très voisins, aucune variation sensible de la maille n'a pu être mise en évidence aussi bien dans les produits trempés à 950° C que dans les produits refroidis lentement, il y a donc solution solide complète.

Séries mixtes. — L'étude des séries mixtes $GeCo_2O_4 - ZnFe_2O_4$ et $GeCo_2O_4 - MgFe_2O_4$ est intéressante, car du fait de la non-existence d'un spinelle $GeZn_2O_4$ et du spinelle $GeMg_2O_4$ à température élevée, on peut s'attendre à l'apparition de lacunes de miscibilité qui sont effectivement observées.

$(GeCo_2O_4)_x(ZnFe_2O_4)_{1-x}$. — Lorsqu'on ajoute au ferrite de Zn le germanate de Co, le paramètre a diminue progressivement selon une loi de Vegard jusqu'aux environs de la composition $x = 0{,}5$ (voir fig. 4). Au delà de cette composition, il y a deux phases dont les paramètres restent constants. D'après les mesures des intensités de raies des deux phases en présence, l'une correspond à $GeCo_2O_4$ presque pur, l'autre correspond à la composition $x = 0{,}58$ (cf. tableau VII).

Comme d'une part la variation du paramètre est linéaire dans le

domaine $0 < x < 0{,}5$ et que d'autre part le diagramme ne varie pas qu'il s'agisse de produits trempés de 1 000° C ou de produits lentement refroidis, on peut présumer que dans la solution solide les ions occupent des sites de même nature que dans les constituants, c'est-à-dire que Ge et Zn restent sur les sites tétraédriques (Mais le spinelle mixte $GeCo_2O_4$, Fe_2ZnO_4 peut aussi être considéré comme un spinelle mixte $GeCoZnO_4$, Fe_2CoO_4, avec lequel il doit être en équilibre; la réalité peut donc être moins simple).

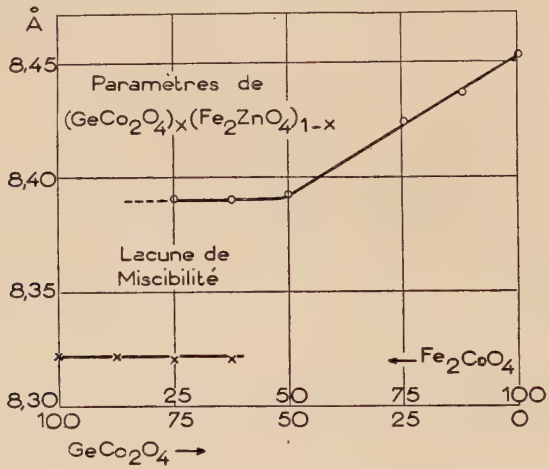


Fig. 4. — Ferrogermanates mixtes.
Paramètres de $(GeCo_2O_4)_x(Fe_2ZnO_4)_{1-x}$.

TABLEAU VII

Système $[GeCo_2O_4]_x[Fe_2ZnO_4]_{1-x}$.

x	1,0	0,875	0,750	0,625	0,500	0,250	0,125	0,0
a_A	8,322	$8{,}32_1$	$8{,}31_3$	8,316	Une seule phase			
a_B		$8{,}37_6$	$8{,}39_1$	$8{,}38_9$	$8{,}39_2$	$8{,}42_4$	$8{,}43_7$	$8{,}45_3$
A/B . . .		2,5	0,25	0,10				

Légende : A/B = rapport d'intensité des phases.
A = $GeCo_2O_4$ presque pur.
B = $[GeCo_2O_4]_{0,58}[Fe_2ZnO_4]_{1,42}$.

$(GeCo_2O_4)_x(Fe_2MgO_4)_{1-x}$. — Les phénomènes sont assez complexes. L'addition du germanate de cobalt au ferrite de Mg fait d'abord décroître le paramètre qui passe par un minimum pour la composition $x = 0{,}25$ et puis remonte vers un maximum au voisinage de la composition $x = 0{,}5$. La courbe en trait plein correspond aux produits lentement refroidis (fig. 5), celle en trait interrompu aux produits trempés de 950° C. A partir de $x = 0{,}5$ on a deux phases, l'une correspondant à la phase limite ($x = 0{,}5$), l'autre à $GeCo_2O_4$, ayant dissous un peu de ferrite, de composition voisine de $(GeCo_2O_4)_{0,873}(Fe_2MgO_4)_{0,125}$ ($x = 7/8$) (cf. tableau VIII).

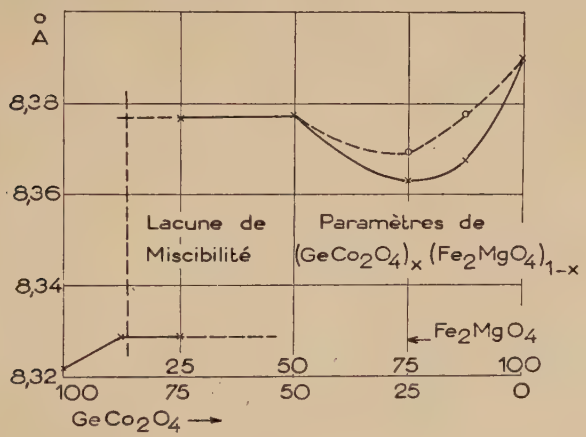


Fig. 5. — Ferrogermanates mixtes.
Paramètres de $(GeCo_2O_4)_x(Fe_2MgO_4)_{1-x}$.

Le fait que les produits trempés se différencient des produits lentement refroidis peut être interprété par un désordre de cations dans lequel Mg, comme dans le ferrite de Mg, ne tendrait qu'aux basses températures à se placer sur les sites B. Les variations d'intensités sont malheureusement trop faibles pour chiffrer le phénomène quantitativement.

D'une manière générale on peut conclure que lorsque dans un ferrogermanate mixte il y a une lacune de miscibilité, la solubilité du ferrite dans le germanate est faible, tandis que la solubilité du germanate dans le ferrite est toujours considérable.

TABLEAU VIII

Solutions solides $[GeCo_2O_4]_x[Fe_2MgO_4]_{1-x}$.

I. — *Préparations refroidies lentement.*

x	1,0	0,875	0.750	0,500	0,250	0,125	0,0
a_A	8,320	83.29	$\sim 8,32$				
a_B			8,378	8,378	8,63	8,367	8,39

II. — *Préparations trempées.*

x	0,875	0,750	0,580	0,500	0,250	0,125
a_A	8,320	8,320	8,320			
a_B		8,37	8,38	8,376	8,369	8,378

Les phases limites dans les domaines biphasés sont :

A $(GeCo_2O_4)_{0,875}(Fe_2MgO_4)_{0,125}$.
B $(GeCo_2O_4)_{0,50}\ (Fe_2MgO_4)_{0,50}$.

TROISIÈME PARTIE

Propriétés magnétiques des ferrogermanates.

$GeZn_2O_4$ et $GeMg_2O_4$ sont diamagnétiques, GeM_2O_4(M = Fe, Co, Ni) sont des paramagnétiques normaux (1) d'après les mesures inédites de R. Benoît. Les ferrogermanates des séries simples traitées dans la deuxième partie, par contre, sont ferrimagnétiques.

La théorie du ferrimagnétisme de M. Néel (1948), (1949), (1950) est

(1) C'est-à-dire la droite de Curie passe par l'origine et il n y aurait pas d'interaction négative sur les sites B.

essentiellement basée sur le fait que les moments magnétiques des sites A sont opposés à ceux sur les sites B (« couplage anti-ferromagnétique »). Par exemple dans les ferrites MFe_2O_4 (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu) qui sont inverses (ou presque pour M = Cu), la disposition des moments magnétiques est la suivante :

Fe	Fe	M
A	B	B
←	→	→

de sorte que le moment magnétique résultant est celui de l'ion M, soit σ_M.

Si dans la solution solide ferrite-germanate, chaque constituant gardait son individualité (le ferrite restant inverse et le germanate restant normal) on aurait la disposition suivante :

$$(1-x)\left\{\begin{array}{ccc}\text{Fe} & \text{Fe} & \text{M}\\ \text{A} & \text{B} & \text{B}\\ \leftarrow & \rightarrow & \rightarrow\end{array}\right\}+x\left\{\begin{array}{ccc}\text{Ge} & \text{M} & \text{M}\\ \text{A} & \text{B} & \text{B}\\ & \rightarrow & \rightarrow\end{array}\right\}$$

et le moment à saturation serait :

$$\sigma_0 = (1-x)\sigma_M + 2x\sigma_M = (1+x)\sigma_M. \qquad (1)$$

C'est pour vérifier cette équation que nous avons entrepris l'étude des ferrogermanates.

Méthode expérimentale. — La variation de l'aimantation spécifique ($\sigma_{H,T}$, H) en fonction du champ intérieur H, à une température donnée T, a été mesurée par la méthode d'extraction axiale (R. Pauthenet 1952). L'aimantation spontanée spécifique (σ_s, T) à la température T, s'obtient en extrapolant la variation de $\sigma_{H,T}$ en fonction de 1/H jusqu'au point d'abscisse nulle. Cette courbe est une droite, à la précision des expériences près, pour des valeurs de x inférieures ou égales à 0,5. L'aimantation à saturation absolue σ_0 s'obtient en extrapolant jusqu'à T = 0 la variation de σ_s en fonction de T^2 ; cette courbe est une droite pour des valeurs de x inférieures ou égales à 0,5.

Les mesures ont été effectuées depuis 14° K jusqu'à température ordinaire dans des champs progressivement croissants jusqu'à 19 600 œ.

Résultats. — On a représenté les variations, en fonction de x, de la valeur de l'aimantation à saturation absolue σ_0, exprimée en nombre de magnétons de Bohr, rapportée à la molécule pour les séries $(GeNi_2O_4)_x(NiFe_2O_4)_{1-x}$ et $(GeCo_2O_4)_x(CoFe_2O_4)_{1-x}$ sur la figure 6 et $(GeFe_2O_4)_x(Fe_3O_4)_{1-x}$ sur la figure 7.

La courbe *a* désigne les produits trempés depuis 950° C, la courbe *b*

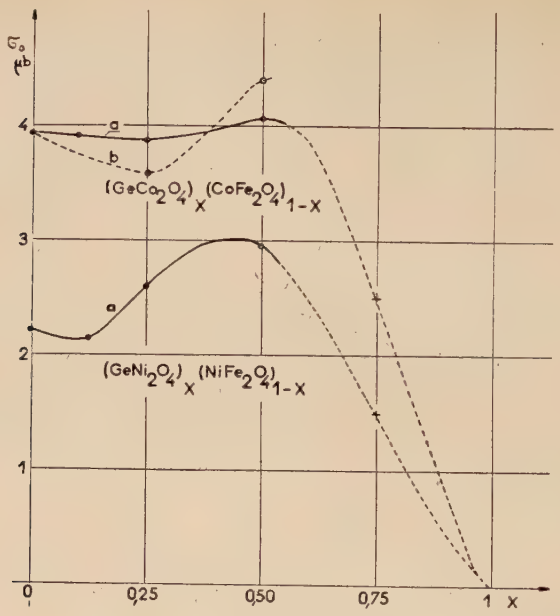


Fig. 6. — Aimantation spontanée des ferrogermanates de Co et Ni.
Courbes *a* : trempe de 950° C.
Courbe *b* : refroidissement lent.

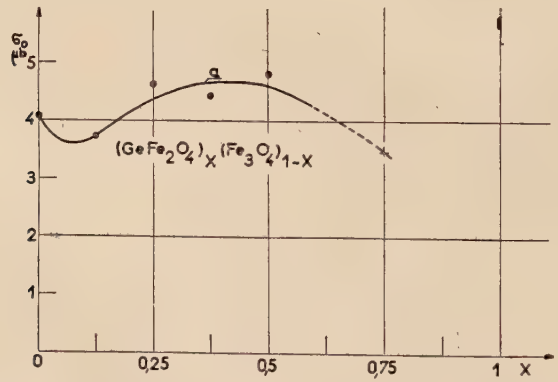


Fig. 7. — Aimantation spontanée des ferrogermanates de Fe.
Courbe *a* : trempe de 950° C.

les échantillons lentement refroidis. Pour $x = 0$, on retrouve les moments connus des ferrites de Ni, Co, Fe (respectivement : 2,22 μb ; 3,94 μb ; 4,08 μb). Les portions en traits interrompus correspondent à des valeurs de σ déterminées avec moins de précision.

Discussion. — Comparant l'équation (1) avec l'allure des courbes a (fig. 6, 7), on constate que l'aimantation n'augmente pas initialement avec x et que l'augmentation de σ_0 ne se fait sentir qu'à partir de $x > 0{,}2$ environ pour atteindre un maximum vers $x = 0{,}5$ environ. Les valeurs maxima de l'aimantation sont respectivement 3 μb ; 4,07 μb ; 4,7 μb pour les séries au Ni, Co, Fe.

Pour interpréter la diminution initiale, nous avons cru au début où nous ne disposions que d'échantillons trempés que par la trempe on retenait un certain désordre régnant aux températures élevées et dans lequel Ge pouvait être situé aussi bien sur A que sur B.

Mais un refroidissement lent accentue le phénomène encore davantage, comme le montre la courbe b de la figure 6 ; ici la diminution initiale de l'aimantation est encore plus forte et la courbe b recoupe la courbe a pour atteindre un maximum élevé. Cela indique clairement que l'hypothèse d'un désordre ne peut être retenue. Il faut donc supposer qu'aux concentrations faibles de germanate, Ge^{4+} ait une préférence pour les sites octaédriques (contrairement à l'hypothèse initiale), c'est-à-dire que les liaisons Ge-O sont alors ioniques et que ce n'est qu'aux concentrations supérieures à $x = 0{,}25$ que Ge commence à préférer les sites tétraédriques, c'est-à-dire une coordination à caractère covalent.

En effet, si l'on appelle z la fraction de Ge sur les sites B, la contribution que le germanate fournit à l'aimantation spontanée sera $x(2 - 2z)\sigma_M$, celle fournie par le ferrite étant simplement [1] $(1 - x)\sigma_M$, de sorte que l'aimantation totale (1) est remplacée par :

$$\sigma_0 = (1 - x)\sigma_M + x(2 - 2z)\sigma_M = 1 + x(1 - 2z)\sigma_M. \qquad (2)$$

Aux faibles concentrations de germanate ($x < 0{,}25$) $1 - 2z$ est négatif, puisque Ge préfère alors les octaèdres, et σ_0 décroît avec x. Aux plus fortes concentrations ($x > 0{,}25$), Ge préfère les tétraèdres, z tend vers zéro et σ_0 croît avec x. La précision des mesures d'intensité aux rayons X n'est malheureusement pas suffisante pour mettre en évidence le passage initial de Ge sur les sites B.

---

[1] Nous faisons l'hypothèse que le ferrite reste inverse, c'est-à-dire que Fe se partage également entre sites A et B. D'ailleurs, toute autre répartition de Fe ne ferait que croître l'aimantation au lieu de la faire décroître initialement.

Températures de Curie. — Pour les concentrations en Ge supérieures à 0,5, le moment à saturation absolue décroît à nouveau en raison du fait que chaque ion étant entouré par un plus grand nombre de voisins non magnétiques, les interactions diminuent.

Sur la figure 8 sont représentées les courbes de variations du point de Curie en fonction de la concentration en ion Ge pour les séries au Ni et au Co.

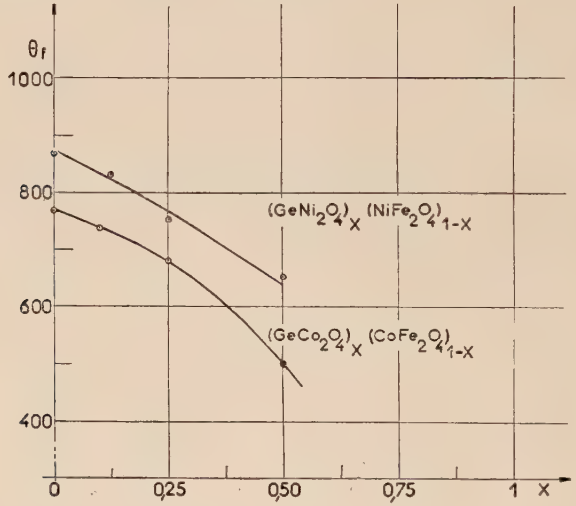


Fig. 8. — Points de Curie des ferrogermanates de Co et Ni.

CONCLUSIONS

Ge forme des spinelles normaux de formule GeX_2O_4 où X = Ni, Co, Fe, Mg occupe les sites octaédriques, Ge étant sur les sites tétraédriques. $GeMg_2O_4$ spinelle se transforme dès 900° C en une forme allotropique du type olivine ($SiMg_2O_4$).

Les transitions spinelle-olivine et spinelle-phénacite ($SiZn_2O_4$) sont étudiées dans les systèmes $GeCo_2O_4$-$GeMg_2O_4$, $GeNi_2O_4$-$GeMg_2O_4$, $GeCo_2O_4$-$GeZn_2O_4$. $GeCoZnO_4$ est encore spinelle.

Dans les ferro-germanates mixtes $GeCo_2O_4$-Fe_2MO_4(M = Mg, Zn) on rencontre des lacunes de miscibilité ; la solubilité du ferrite dans le germanate est faible, tandis que le ferrite peut dissoudre une quantité appréciable de germanate.

Dans les ferro-germanates simples, solutions solides de GeM_2O_4 avec Fe_2MO_4(M = Fe, Co, Ni) on observe d'intéressantes propriétés magnétiques. Aux faibles concentrations de Ge l'aimantation spontanée au

zéro absolu décroît d'abord, puis croît vers un maximum où elle dépasse l'aimantation du ferrite pur. L'application de la théorie du ferrimagnétisme de M. Néel montre que Ge préfère aux faibles concentrations les sites octaédriques tandis qu'aux concentrations élevées ($>$ 20 p. 100) Ge va dans les sites tétraédriques.

De l'ensemble de l'étude il ressort que Ge ressemble à Si dans sa préférence pour les sites tétraédriques (caractère covalent), mais qu'il peut se trouver dans des sites octaédriques (caractère ionique) comme par exemple Ti^{4+}. Cela se reflète dans les deux formes connues de GeO_2, l'une cristallisant comme SiO_2-α (quartz. coordination tétraédique), l'autre cristallisant comme TiO_2, rutile (coordination octaédrique).

Nous tenons à adresser nos remerciements à Mme Coulet-Blandin et à Mlle Moesch qui ont effectué la plupart des préparations chimiques et traitements thermiques.

Laboratoire d'Electrostatique et de Physique du Métal, Institut Fourier, Genoble.

CONTRIBUTION EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE A L'ÉTUDE MAGNÉTIQUE DES MOLÉCULES CONJUGUÉES (*)

Par Jean HOARAU

INTRODUCTION

Lorsqu'une substance, magnétiquement isotrope, est soumise à l'action d'un champ magnétique $\vec{H}$, elle est le siège d'une intensité d'aimantation ou polarisation magnétique $\vec{I}$, définie par la relation :

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi\vec{I},$$

où $\vec{B}$ représente l'induction magnétique.

Sa susceptibilité magnétique $\varkappa$ est égale à l'intensité d'aimantation par unité de champ, soit :

$$\varkappa = \frac{\vec{I}}{\vec{H}}.$$

L'utilisation des susceptibilités magnétiques pour l'étude des structures conduit à définir, en outre, les grandeurs suivantes :

1° La susceptibilité spécifique χ : quotient de la susceptibilité $\varkappa$ par la masse spécifique de la substance.

2° La susceptibilité atomique χ_A : produit de la susceptibilité spécifique d'un élément par sa masse atomique.

3° La susceptibilité moléculaire χ_M : produit de la susceptibilité spécifique du corps pur par sa masse moléculaire.

Si les vecteurs représentant l'intensité d'aimantation et le champ magnétique sont de même sens, la substance est paramagnétique ou ferromagnétique (susceptibilité positive) ; s'ils sont de sens contraire, la substance est diamagnétique (susceptibilité négative).

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 17 mars 1954.

Ann. de Chim., 13e série, t. 1 (Juillet-Août 1956).

Si l'on a affaire à un cristal anisotrope, les vecteurs $\vec{I}$ et $\vec{H}$ ne sont plus, en général, parallèles ; ils ne le sont que suivant trois directions privilégiées, perpendiculaires entre elles, appelées les axes principaux d'aimantation et auxquelles correspondent les trois susceptibilités principales du cristal $\varkappa_1$, $\varkappa_2$ et $\varkappa_3$. On définit alors, comme dans le cas des substances isotropes, les susceptibilités magnétiques principales spécifiques et moléculaires.

La connaissance de la position des molécules dans un cristal permet de calculer les susceptibilités moléculaires principales K_1, K_2 et K_3 de la molécule elle-même. Pour les composés aromatiques, on désigne généralement par :

K_1 la susceptibilité correspondant à l'axe long de la molécule,

K_2 la susceptibilité correspondant à l'axe court de la molécule,

K_3 la susceptibilité correspondant à l'axe perpendiculaire au plan de la molécule. Dans ce dernier cas, on observe que les deux susceptibilités K_1 et K_2 sont peu différentes, alors que la susceptibilité K_3 leur est bien supérieure en valeur absolue. C'est la raison pour laquelle on adopte généralement pour l'anisotropie magnétique ΔK de ces composés, la définition suivante :

$$\Delta K = K_3 - 1/2(K_1 + K_2).$$

Une mesure effectuée sur le cristal pulvérisé fournit, par suite de la répartition statistique des particules élémentaires, une susceptibilité moléculaire moyenne $\overline{\chi}_M$. Il est facile d'établir la relation :

$$\overline{\chi}_M = 1/3(K_1 + K_2 + K_3).$$

Depuis les travaux de M. Pascal, on sait que la susceptibilité magnétique d'une molécule organique, ne possédant que des liaisons simples, est, en général, égale à la somme des susceptibilités des atomes qui la constituent, mais que l'apparition de liaisons multiples, et en particulier de liaisons multiples conjuguées, oblige à introduire un grand nombre de termes correctifs appelés les « incréments de structure ».

Plus tard, l'étude expérimentale des susceptibilités magnétiques principales des cristaux a permis de déterminer les susceptibilités principales des molécules et de mettre en évidence l'anisotropie magnétique particulièrement élevée des molécules conjuguées.

L'application des théories quantiques à la chimie a montré que ces caractéristiques particulières des susceptibilités magnétiques des composés « non saturés » étaient dues à la présence des électrons π. London, notamment, a exposé une théorie fondée sur la méthode classique des « Orbitales Moléculaires » et permettant de calculer l'anisotropie de ces molécules.

Plus récemment, M. Pacault a relié l'anisotropie magnétique des molécules aromatiques aux « incréments de structure », en donnant

une méthode « semi-expérimentale » pour la détermination de cette anisotropie. Cette méthode fait intervenir la loi d'additivité de M. Pascal et le résultat de la mesure de susceptibilité moyenne.

Le but de ce travail a été de préciser le rôle des électrons π sur les susceptibilités principales d'une molécule conjuguée. A cet effet, on a cherché à mettre à profit la comparaison des résultats obtenus par les méthodes permettant d'atteindre l'anisotropie magnétique d'une molécule.

Mais il a paru indispensable de s'assurer en premier lieu de la validité des valeurs expérimentales des susceptibilités magnétiques moyennes et des susceptibilités magnétiques principales de ces molécules.

En effet, Mme N. Lumbroso ayant observé que les susceptibilités principales des cristaux anisotropes étaient fonction de la température, on pouvait se demander s'il n'en était pas de même pour l'anisotropie magnétique des molécules correspondantes.

Ce travail comprend quatre parties.

1° *Mesure des susceptibilités magnétiques moyennes de quelques molécules conjuguées à basse température.* — Cette étude a nécessité la construction d'une balance magnétique spéciale permettant de déterminer la variation éventuelle des susceptibilités diamagnétiques en fonction de la température.

Les résultats montrent que les susceptibilités moyennes des composés étudiés sont indépendantes de la température. Les variations des anisotropies cristallines observées par Mme N. Lumbroso sont sans doute dues aux oscillations thermiques des molécules dans les cristaux et à la dilatation anisotrope de ces cristaux ; il en résulte donc que l'anisotropie de ces molécules ne varie pas avec la température, mais que les susceptibilités principales mesurées à la température ordinaire sont entachées d'une certaine erreur.

2° *Détermination « semi-expérimentale » de l'anisotropie magnétique.* — La mesure des susceptibilités d'une quarantaine de composés organiques simples (hydrocarbures, alcools, acides) a permis de déterminer de nouvelles valeurs pour les susceptibilités atomiques les plus usuelles. L'utilisation de ces susceptibilités atomiques montre que l'anisotropie des molécules non saturées ne peut pas être calculée uniquement à partir de la variation de susceptibilité moyenne due à la conjugaison, comme le suggérait la méthode de M. Pacault.

Une méthode semi-expérimentale légèrement différente permet d'obtenir de meilleurs résultats et d'expliquer l'anisotropie de certaines molécules (hydrocarbures mono-éthyléniques, quinone...) ; elle permet également de choisir entre les différentes valeurs proposées jusqu'ici pour l'anisotropie magnétique du benzène.

3° *Détermination théorique de la contribution des électrons π aux susceptibilités principales des molécules conjuguées.* — L'étude

des diverses approximations faites montre que London a négligé certains termes proportionnels au carré du champ magnétique dans l'expression de la perturbation de l'énergie.

L'introduction de ces termes correctifs peut avoir des répercussions importantes sur les calculs théoriques de l'anisotropie et de la susceptibilité magnétiques des molécules conjuguées. Dans le cas particulier du calcul de la variation de susceptibilité due à la conjugaison, ces corrections se présentent sous la forme d'un terme additif, proportionnel aux énergies de résonance ; la contribution de ce terme est, dans le cas du benzène, de l'ordre de 25 p. 100 de la variation totale.

4° *Resultat des mesures de susceptibilités moyennes de quelques composés organiques conjugués.* — Ces résultats permettent de déduire la variation de susceptibilité due à la conjugaison et de comparer ces résultats à ceux qui ont été calculés théoriquement.

Les corrections apportées au calcul théorique améliorent sensiblement l'accord théorie-expérience pour les différentes séries étudiées et sont indispensables pour rendre compte des résultats expérimentaux correspondant aux diphénylpolyènes et aux dérivés du pentalène.

CHAPITRE PREMIER

Susceptibilités de quelques molécules conjuguées à basse température.

Mme N. Lumbroso (1) a récemment effectué des mesures d'anisotropie magnétique sur quelques monocristaux de composés organiques conjugues et elle a établi que ces anisotropies cristallines variaient avec la température. La connaissance de la variation éventuelle de la susceptibilité magnétique moyenne de ces composés en fonction de la température présentait donc un intérêt essentiel, d'une part, pour effectuer le calcul des susceptibilités principales de ces cristaux et des molécules correspondantes, aux différentes températures, et d'autre part, pour interpréter les résultats.

Or, jusqu'ici, peu d'expériences ont été faites dans ce domaine. On peut cependant signaler les travaux de Müller et Dammerau (2) en vue de déterminer si les diphénylpolyènes et les tétraphénylpolyènes étaient des biradicaux et ceux de McDonnell, Pink et Ubbelohde (3) qui ont étudié avec précision la susceptibilité magnétique du cyclooctatétraène à très basse température. De toute façon, si l'on excepte les petites variations de susceptibilité au point de fusion (4) (58), toutes ces

mesures ont vérifié, dans la limite des erreurs d'expérience, la loi de Curie sur l'invariance des susceptibilités diamagnétiques en fonction de la température.

Appareil pour la mesure des susceptibilités magnétiques moyennes à la température de l'azote liquide. — L'appareil construit est semblable à la balance de Gouy-Pascal, les forces étant mesurées à l'aide d'une balance au 1/100 de milligramme ; mais la présence des basses températures a nécessité quelques modifications (fig. 1 et 2).

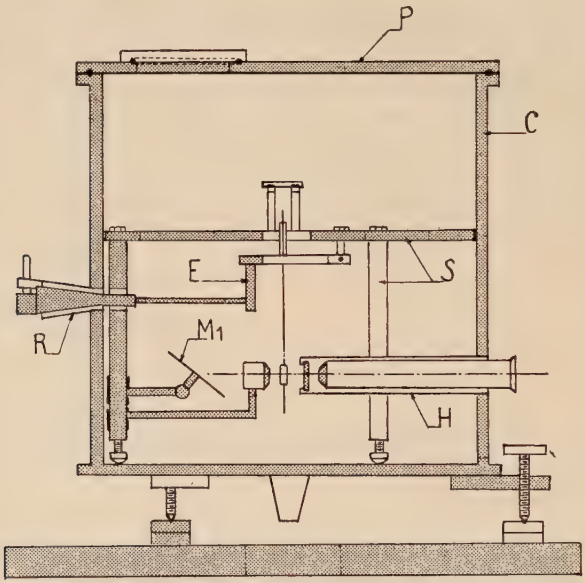


Fig. 1.

Afin d'éviter toute condensation, l'ensemble de l'appareil a été placé dans une enceinte étanche, de façon à pouvoir effectuer les mesures sous vide, ou mieux, sous une légère pression d'hydrogène. En outre, afin d'éliminer les erreurs dues à la contraction thermique de la coupelle contenant l'échantillon, on a été conduit à utiliser la méthode de Faraday.

Les mesures relatives ont été faites par rapport à la susceptibilité du composé étudié à la température ordinaire.

Une balance au 1/100 de milligramme est fixée grâce à un support S dans une boîte cylindrique C en laiton (épaisseur 5 mm). Cette dernière repose, par l'intermédiaire de trois vis calantes et de trois systèmes antioscillants, sur un socle situé à 1,50 m au-dessus de l'entrefer de

l'électroaimant (hauteur pour laquelle aucun effet perturbateur du champ sur la balance n'a été observé). Elle est fermée à sa partie supérieure par une plaque de laiton P de 10 mm d'épaisseur, reposant sur un joint circulaire. Une ouverture latérale O permet de faire le vide.

La partie mâle d'un rodage R entraîne une came E agissant sur les supports de blocage de la balance. La commande est placée à la portée de la main de l'opérateur grâce à un système de poulies.

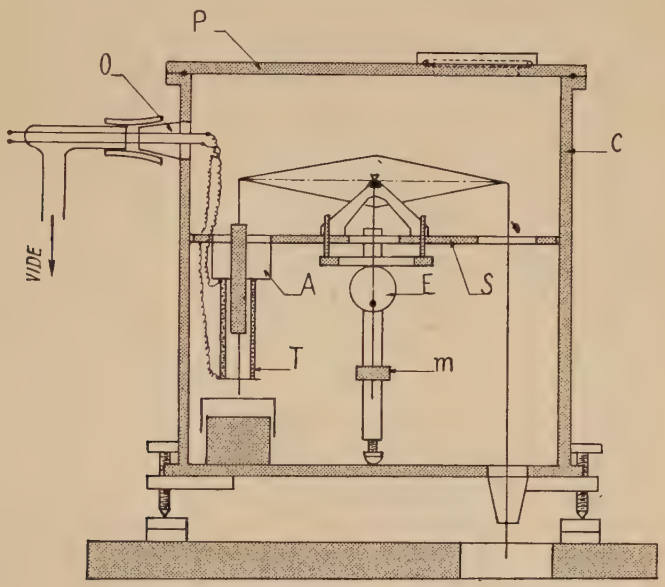


Fig. 2.

Une lampe L et un système optique projettent l'image du micromètre *m* de la balance sur un écran, par l'intermédiaire de deux miroirs plans d'orientation réglable M_1 et M_2. Le condenseur du système optique s'adapte dans le tube H. Ce dernier est soudé à la boîte C et fermé à son extrémité par une lame de verre picéinée. Le rayon lumineux sort, grâce à une ouverture circulaire ménagée dans la plaque P ; une lame de verre à faces parallèles de 10 mm d'épaisseur et un joint de caoutchouc assurent l'étanchéité.

Un étui en aluminium A, à l'intérieur duquel se trouve un barreau aimanté, est fixé à la place du plateau de droite et oscille, lorsque la balance est débloquée, à l'intérieur d'un tube de laiton T, fixé au support S, et autour duquel sont enroulées une dizaine de couches de fil de cuivre. Les deux extrémités de ce fil sont reliées au tableau de commande. Les forces électromagnétiques, créées sur le barreau

aimanté par un courant électrique traversant la bobine, permettront de compenser les forces magnétiques à mesurer.

Il a été fixé sous l'étui E un amortisseur classique de Curie. Sous une

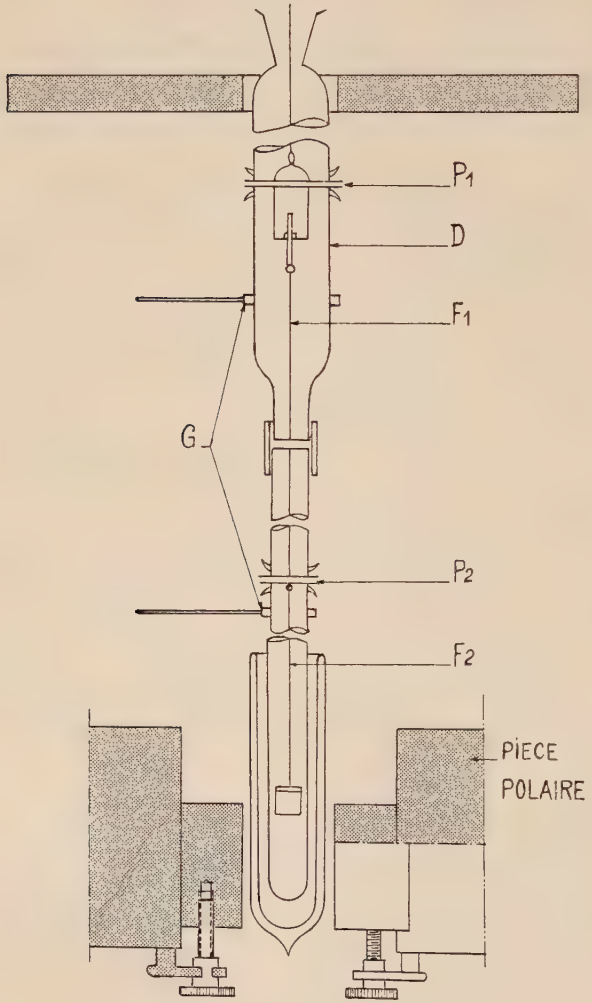


Fig. 3.

légère pression d'hydrogène, l'équilibre s'établit après une dizaine d'oscillations.

Le tube de verre Pyrex D (fig. 3) est formé de trois parties raccordées entre elles par deux rodages plans P_1 et P_2. L'extrémité supérieure

s'adapte sur la partie mâle d'un rodage en laiton soudé à la partie inférieure de la boîte C, à l'aplomb de l'étrier gauche de la balance. Un raccord en chlorure de polyvinyle donne plus de souplesse à l'ensemble et deux guides réglables G permettent de réaliser le centrage.

La coupelle cylindrique ($\Phi = 14$ mm, $h = 14$ mm) contenant la substance est en plexiglass. Elle est fermée par un couvercle également en plexiglass comprenant une série d'ouvertures permettant l'évacuation de l'air lorsque l'on fait le vide. Elle est suspendue par un fil de cuivre F_1 prolongé par un fil de verre F_2 (de façon à éviter les raccourcissements à basse température). Un étrier, placé à la hauteur du rodage P_1, permet de déposer des cavaliers destinés à réaliser l'équilibre de la balance ; il comprend également un dispositif de réglage de l'échantillon en hauteur.

Le tableau de commande comprend principalement un potentiomètre et une série de boîtes de résistances permettant de faire passer dans la bobine le courant nécessaire pour réaliser l'équilibre de la balance (le circuit est alimenté par une batterie de trois accumulateurs cadmium-nickel). Un ampèremètre sert au repérage approximatif de l'intensité du courant passant dans la bobine. Ce dernier est mesuré avec précision en déterminant, à l'aide d'un potentiomètre A. O. I. P., la différence de potentiel aux bornes d'une résistance fixe de 10 ohms.

L'électroaimant utilisé a été construit par la maison Baudouin.

La présence du vase Dewar fixant l'entrefer de l'électroaimant à 45 mm, le champ magnétique créé est de l'ordre de 6 000 gauss.

Chacune des pièces polaires se compose de deux parties : la première est fixe et s'adapte normalement à l'électroaimant, la deuxième est mobile et peut glisser sur l'autre grâce à une glissière verticale en forme de queue d'aronde. Le déplacement est commandé par une vis. On peut ainsi placer d'une façon commode l'échantillon dans la position pour laquelle la force est maximum (méthode de Faraday), l'appareil restant sous vide ou sous une légère pression d'hydrogène.

Dans les conditions d'utilisation, la force agissant sur une masse de substance de 2 g environ est de l'ordre de 10 mg ; la balance pesant à 0,01 mg près, on peut évaluer la limite supérieure de l'erreur sur la susceptibilité magnétique à la température de l'azote liquide à 0,5 p. 100 (si l'on suppose que la susceptibilité à la température ordinaire est connue avec exactitude).

Mais pour atteindre cette précision, il faut s'assurer que la variation thermique de certaines propriétés ne perturbe pas les résultats ; en particulier, il faut éliminer le plus complètement possible les impuretés ferro- et paramagnétiques, ainsi que l'oxygène dans l'atmosphère environnant la substance.

Résultats et conclusions. — L'étude a porté sur les composés suivants : *p*-dibromobenzène, naphtalène, stilbène, azobenzène, dibenzyle et *p*-benzoquinone.

Les mesures effectuées ont montré que les susceptibilités magnétiques moyennes à la température de l'azote liquide étaient identiques, aux erreurs d'expérience près, aux susceptibilités mesurées à la température ordinaire.

A moins d'admettre l'hypothèse de deux phénomènes qui se compenseraient, on est conduit à penser que la cause essentielle des variations des susceptibilités principales du cristal n'est pas liée à une variation correspondante des susceptibilités principales de la molécule.

D'après les travaux de Mme N. Lumbroso (1) les variations observées seraient dues aux oscillations thermiques des molécules dans les cristaux et à l'anisotropie de dilatation de ces cristaux.

Il en résulte avec cette hypothèse, que les susceptibilités magnétiques principales d'une molécule, et donc son anisotropie, sont indépendantes de la température, mais que, les susceptibilités principales du cristal étant fonction des oscillations thermiques, les mesures effectuées à la température ordinaire ne peuvent conduire aux susceptibilités principales réelles de la molécule. Elles conduisent en réalité à des valeurs moyennes dépendant des amplitudes d'oscillation.

CHAPITRE II

Détermination « semi-expérimentale » de l'anisotropie magnétique.

M. Pascal (5) a établi, dès 1910, que les susceptibilités moléculaires diamagnétiques obéissaient à une loi d'additivité généralisée, c'est-à-dire qu'il était possible de calculer *a priori* une susceptibilité moléculaire, celle-ci étant la somme $\Sigma\chi_A$ des susceptibilités des atomes qui la constituent, augmentée de celle des incréments $\Sigma\lambda$ qui caractérisent les « accidents de structure » de cette molécule :

$$\chi_M = \Sigma\chi_A + \Sigma\lambda.$$

A partir d'un nombre important de mesures, M. Pascal a déterminé les différentes susceptibilités atomiques et les différents incréments constituant ce que l'on appelle la systématique magnétochimique.

Les applications de cette loi d'additivité sont nombreuses et, en particulier, M. Pacault a pu dernièrement fonder sur elle une méthode permettant de déterminer approximativement l'anisotropie des molécules aromatiques. Dès 1946, il remarqua (6) que les molécules organiques possédant une forte anisotropie présentaient dans tous les cas des incréments de structure variés, et que l'on pouvait mettre en évidence le

caractère aromatique d'un hydrocarbure à l'aide d'un « incrément de délocalisation » Λ, défini par la relation suivante :

$$\Lambda = \bar{\chi}_M - (\Sigma\chi_A + n\lambda_{C=C}).$$

$\bar{\chi}_M$ = susceptibilité moléculaire moyenne du composé.
$\Sigma\chi_A$ = somme des susceptibilités atomiques de Pascal.
n = nombre de liaisons doubles correspondant à une formule de Kekule.
$\lambda_{C=C}$ = incrément de la double liaison éthylénique dans la systématique de Pascal ($= +5{,}45.10^{-6}$).

Λ représente donc la variation du diamagnétisme due à la conjugaison.

Quelques années plus tard, il a observé (7) que l'on pouvait assimiler l'expression ($\Sigma\chi_A + n\lambda_{C=C}$) à la susceptibilité principale K_1 dirigée suivant la longueur de la molécule. Dans ces conditions, il est facile de démontrer que :

$$3\Lambda = K_3 - K_1 + K_2 - K_1$$

et dans le cas particulier où $K_1 = K_2$:

$$3\Lambda = K_3 - 1/2(K_1 + K_2).$$

Lorsque $K_1 = K_2$, cette méthode permet donc de calculer les susceptibilités principales et, par conséquent, l'anisotropie d'une molécule à partir d'une seule mesure de susceptibilité moyenne, en utilisant la systématique magnétochimique. La connaissance des valeurs des susceptibilités principales du cristal pourra alors conduire, dans les cas favorables, au calcul approximatif de la position d'une molécule dans un cristal et apporter ainsi une aide précieuse à la détermination des structures par les rayons X (1).

Bien que ces méthodes conduisent dans l'ensemble à des résultats satisfaisants, il est facile de voir, comme M. Pacault l'a remarqué, qu'elles ne permettent pas de rendre compte de l'anisotropie de certaines molécules (en particulier de celles contenant des liaisons purement éthyléniques). Nous avons pensé que, pour éliminer ce désaccord, il était nécessaire de préciser en premier lieu la valeur de l'incrément Λ représentant la variation de susceptibilité diamagnétique due à la

(1) *Remarque.* — Une méthode semblable a également été utilisée par Shiba et Hazato (8). Ces auteurs supposent que dans tous les cas on peut poser en première approximation que les deux susceptibilités K_1 et K_2 dans le plan de la molécule sont égales et qu'elles peuvent être calculées à l'aide de la systématique de Pascal, en prenant pour l'incrément $\lambda_{C=C}$ la valeur qu'il a dans le cas de deux doubles liaisons conjuguées.

TABLEAU I

Composés	$-\chi_M \cdot 10^6$	$-\chi_{calc} \cdot 10^6$	Composés	$-\bar{\chi}_M \cdot 10^6$	$-\chi_{calc}\ 10^6$
n-Hexane	74,0	74,1	Alcool *n*-heptylique	89,0	89,95
n-Heptane	85,5	85,5	Alcool *n*-octylique	101,6	101,35
n-Octane	97,0	96,9	Méthyl-2 pentanol-4 (2)	80,5	80,25
n-Nonane	108,0	108,3	Méthyl-2 hexanol-3 (2)	92,3	91,65
n-Undécane (1)	130,3	131,1	Méthyl-2 octanol-4 (2)	114,5	114,45
n-Dodécane (1)	142,1	142,5	Diméthyl-2 4 pentanol-3 (2)	93,0	92,5
n-Tridécane (1)	153,5	153,9	Diméthyl-2.5 hexanol-3 (2)	104,0	103,9
Éthyl-3 décane (1)	142,7	143,35	Diméthyl-2.6 heptanol-4 (2)	115,2	115,3
Méthyl-2 heptène-4 (2)	88,0	88,25	Méthyl-3 heptanol-3 (2)	104,0	103,05
Méthyl-2 octène-2 (2)	100,0	99,65	Butyl-5 nonanol-5 (2)	159,5	160,05
Méthyl-5 nonène-5 (2)	111,6	111,05	Diméthyl-2.5 hexanol-2 (2)	103,4	103,9
Diméthyl-2.4 hexène-4 (2)	88,5	89,1	Diméthyl-2 5 heptanol-5 (2)	115,5	115,3
Diméthyl-2.5 heptène-4 (2)	100,6	100,5	Diméthyl-2 4 octanol-4 (2)	127,5	126,7
Diméthyl-2.4 octène-4 (2)	111,9	111,9	Acide *n*-propionique	43,2	42,8
Triméthyl-2.4.6 heptène-3 (2)	112,6	112,75	Acide *n* butyrique	54,1	54,2
Triméthyl-2 4.7 octène-4 (2)	123,0	124,15	Acide *n*-valérique	66,0	65,6
Alcool *n*-propylique	45,0	44,35	Acide *n*-caproïque	76,6	77,0
Alcool *n*-butylique	56,4	55,75	Acide *n*-œnanthylique	88,5	88,4
Alcool *n*-amylique	66,8	67,15	Acide *n*-caprylique	99,5	99,8
Alcool *n*-hexylique	78,5	78,55			

Les composés marqués (1) et (2) nous ont été confiés respectivement par MM. les Professeurs Collonge et Tuot, ce dont nous les remercions vivement.

conjugaison. Ceci nous a conduits à construire une systématique magnétochimique dans laquelle nous nous sommes efforcés de déterminer les principales susceptibilités atomiques en n'utilisant que des composés aliphatiques non conjugués (d'une manière analogue à celle utilisée pour la détermination des énergies de liaison destinées au calcul des énergies de résonance).

Systématique magnétochimique. — Dans le tableau I sont rassemblées les susceptibilités moléculaires χ_M des différents composés qui ont été utilisés pour construire cette systématique. Les mesures magnétiques ont été effectuées sur une balance magnétique décrite par M. Pacault (6), utilisant la méthode de Gouy ; la précision est de l'ordre de 0,5 p. 100.

Les valeurs des principales susceptibilités atomiques (tableau II) ont été déduites en tenant compte du fait que la présence d'un groupement — CH_3 terminal augmente la susceptibilité moléculaire d'un incrément λ_{CH_3} égal environ à $-0{,}85.10^{-6}$ (cette exaltation a déjà été remarquée par plusieurs auteurs (9) (10) (11)).

Dans ces conditions, on calculera, par exemple, la susceptibilité moléculaire du méthyl-2 hexanol-3 grâce à la relation :

$$\chi_{calc} = 7\chi_C + 16\chi_H + \chi_O + 3\lambda_{CH_3}$$

(pour plus de détails cf. (12)).

Tableau II

χ_{CH_2}	$-11{,}4.10^{-6}$	χ_{Br} (1)	$-27{,}8.10^{-6}$
χ_H	$-2{,}0.10^{-6}$	χ_I (1)	$-42{,}2.10^{-6}$
χ_C	$-7{,}4.10^{-6}$	χ_{CO_2}	$-15{,}15\ 10^{-6}$
χ_O (alcools)	$-5{,}3.10^{-6}$		
χ_S (1)	$-16{,}9.10^{-6}$	$\lambda_{C=C}$	$5{,}5.10^{-6}$
χ_N (1)	$-9{,}0.10^{-6}$	$\lambda_{C=O}$ (1)	$6{,}3.10^{-6}$
χ_{Cl} (1)	$-18{,}5.10^{-6}$	λ_{CH_3}	$-0{,}85.10^{-6}$

(1) Ces valeurs ont été recalculées à partir des susceptibilités expérimentales déterminées par M. Pascal.

On remarque que pour ces composés l'accord est de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience. Les différences entre ces susceptibilités atomiques et celles de Pascal sont dues, d'une part au fait que nous n'avons utilisé comme base que des composés aliphatiques, et d'autre part au fait que nous avons tenu compte de l'incrément λ_{CH_3}. On pourra cependant vérifier que, dans la plupart des cas, le calcul d'une susceptibilité moléculaire à l'aide de l'une ou de l'autre systématique,

conduit sensiblement au même résultat. Si l'on ne cherche pas à mettre en évidence l'influence de la conjugaison sur une susceptibilité, mais à calculer la susceptibilité moléculaire d'un composé, il sera donc possible d'utiliser la systématique de Pascal qui est, somme toute, beaucoup plus complète.

Détermination « semi-expérimentale » de l'anisotropie magnétique. — Avec ces susceptibilités atomiques, il est facile de constater qu'il n'est plus possible d'assimiler l'expression $(\Sigma\chi_A + n\lambda_{C=C})$ à K_1 ni à $1/2(K_1 + K_2)$ dans les composés aromatiques.

Si l'on attribue les petites différences de susceptibilités généralement observées dans le plan des molécules aromatiques, à la composition des anisotropies individuelles des différentes liaisons, il est clair que la susceptibilité K_1 dépend de la répartition géométrique de ces liaisons. La valeur de $1/2(K_1 + K_2)$, au contraire, n'en dépend pas.

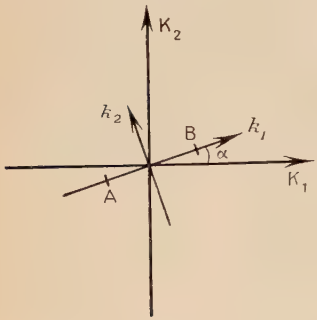


Fig. 4.

Soit en effet une molécule plane ayant pour susceptibilités principales dans ce plan K_1 et K_2 et soient k_1 et k_2 les susceptibilités principales, dans ce même plan, d'une liaison A-B de cette molécule (fig. 4). La contribution de cette liaison à la susceptibilité principale K_1 est égale à :

$$k' = k_1 \cos^2 \alpha + k_2 \sin^2 \alpha$$

(α étant l'angle que font les axes principaux correspondant à K_1 et k_1) et la contribution k'_2 à la susceptibilité K_2 :

$$k'_2 = k_1 \sin^2 \alpha + k_2 \cos^2 \alpha.$$

On voit donc bien que, à chaque liaison, correspondent des valeurs de k'_1 et k'_2 telles que :

$$1/2(k'_1 + k'_2) = 1/2(k_1 + k_2)$$

et ceci, quelle que soit l'orientation de la liaison par rapport aux axes principaux de la molécule. Il semble donc bien plus satisfaisant de chercher à calculer à l'aide de la systématique, l'expression $1/2(K_1 + K_2)$.

En tenant compte de la remarque précédente, il est facile de calculer pour chaque molécule du tableau III dont les susceptibilités ont été mesurées par Lonsdale, Krishnan et leurs coll. (13) (14) (15) (16) la différence entre la moyenne des susceptibilités principales, mesurées

par ces auteurs, dans le plan de la molécule $1/2(K_1 + K_2)_{exp}$ (colonne 2) et la somme des susceptibilités atomiques $\Sigma\chi_A$ (colonne 3).

On observe (colonne 4) que cette différence est approximativement proportionnelle au nombre, $2n$, d'atomes de carbone se trouvant dans l'état d'hybridation sp^2, le coefficient de proportionnalité l s'éloignant peu d'une valeur moyenne égale à $+ 3{,}75 . 10^{-6}$.

La généralisation de ce résultat montre qu'il est possible de calculer *a priori*, avec une assez bonne approximation, la moyenne des deux susceptibilités principales dans le plan d'un hydrocarbure conjugué quelconque, contenant $2n$ atomes de carbone sp^2, en utilisant la relation empirique :

$$1/2(K_1 + K_2)_{calc} = \Sigma\chi_A + 2nl. \qquad (1)$$

Les résultats, rassemblés dans la cinquième colonne du tableau III, sont bien comparables aux valeurs expérimentales (colonne 2).

Tableau III

Composés	$1/2(K_1+K_2)_{exp}$	$\Sigma\chi_A$	l	$1/2(K_1 + K_2)_{calc}$	ΔK_{semi}	ΔK_{exp}
1	2	3	4	5	6	7
Durène	79,8	101,7	— 3,65	79,2	66,0	64,1
Hexaméthylbenzène .	101,9	124,5	— 3,77	102,5	60,0	61,9
Naphtalène	55,0	90,0	— 3,50	52,5	121,5	114,0
Anthracène	69,2	123,6	— 3,56	71,1	176,7	182,6
Phénanthrène . . .	74,0	123,6	— 3,54	71,1	174,6	166,0
Chrysène	85,7	157,2	— 3,97	89,7	213,0	225,2
Dibenzo-1.2.5.6 anthracène	110,0	190,8	— 3,67	108,3	252,9	248,0
Pyrène	80,6	138,4	— 3,61	78,4	239,4	252,9
Biphényle	63,4	108,8	— 3,78	63,8	117,3	118,6
p-Diphénylbenzène .	92,5	161,2	— 3,82	93,7	174,9	178,9

Toutes les valeurs de ce tableau doivent être multipliées par le facteur $- 10^{-6}$.

La connaissance de la valeur de la susceptibilité moyenne $\bar{\chi}_M$ suffit donc pour déterminer une valeur approchée de l'anisotropie que l'on appellera « anisotropie semi-expérimentale » et notera ΔK_{semi}.

En effet, des relations :

$$\Delta K = K_3 - 1/2(K_1 + K_2) \qquad \text{et} \qquad \bar{\chi}_M = 1/3(K_1 + K_2 + K_3),$$

il est facile de tirer :

$$\Delta K = 3[\bar{\chi}_M - 1/2(K_1 + K_2)]$$

et si l'on prend pour la moyenne des susceptibilités dans le plan de la

molécule la valeur calculée grâce à la relation (1), il viendra finalement :

$$\Delta K_{semi} = 3[\bar{\chi}_M - 1/2(K_1 + K_2)_{calc}].$$

On trouvera dans la colonne 6 les anisotropies calculées de cette façon, en utilisant, afin de rendre les résultats plus homogènes, les valeurs de $\bar{\chi}_M$ correspondant aux susceptibilités principales expérimentales ; on constate un accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales de l'anisotropie ΔK_{exp} (colonne 7).

Cette méthode ne constitue qu'une première approximation. En effet, outre l'erreur possible sur la détermination de la susceptibilité moléculaire moyenne, il faut noter que sa validité est liée essentiellement à l'exactitude des susceptibilités principales qui ont servi de base pour le calcul de l'incrément l. Or ces susceptibilités, elles aussi, sont sujettes à certaines erreurs :

a) les erreurs sur les susceptibilités principales du cristal sont en général de l'ordre de 0,5 à 1 p. 100 et devraient conduire à une erreur du même ordre de grandeur sur les susceptibilités principales de la molécule ; mais en réalité, dans certains cas défavorables, une petite erreur sur la détermination de la position de la molécule dans le cristal peut conduire à des erreurs beaucoup plus importantes (cas de la phtalocyanine (15)) ;

b) par suite des oscillations thermiques des molécules dans le cristal (cf. chap. premier), les valeurs de $1/2(K_1 + K_2)_{exp}$, calculées à partir des susceptibilités principales des cristaux mesurées à la température ordinaire, sont supérieures en valeur absolue à leurs valeurs réelles.

De plus, les résultats du chapitre III montrent que le principe même de la méthode ne constitue qu'une approximation par suite de l'anisotropie des liaisons σ et d'une légère exaltation des susceptibilités dans le plan de la molécule, due à la conjugaison.

Néanmoins, on remarque que l'erreur faite en utilisant $1/2(K_1+K_2)_{calc}$ ou ΔK_{semi} à la place des valeurs expérimentales correspondantes n'excède pas en général 5 p. 100 (dans le cas des composés aromatiques). Il sera donc possible d'utiliser ces valeurs dans les cas particuliers où ces grandeurs ne sont pas accessibles expérimentalement (composés liquides ou gazeux, absence de l'étude par les rayons X de la position de la molécule dans le cristal).

Anisotropie d'une double liaison éthylénique. — Pour un hydrocarbure mono-éthylénique, l'application de la systématique conduit à :

$$\bar{\chi}_M = \Sigma\chi_A + \lambda_{C=C}.$$

On a en outre :

$$1/2(K_1 + K_2)_{calc} = \Sigma\chi_A + 2l,$$

d'où :

$$\Delta K_{semi} = 3(\lambda - 2l) = -6.10^{-6}.$$

Alors que les méthodes proposées jusqu'ici donnaient, de par leurs constructions mêmes, une anisotropie nulle pour la double liaison éthylénique, la modification apportée conduit à une anisotropie égale environ à 10 p. 100 de celle du benzène.

L'évaluation de cette anisotropie n'est que très approximative (l ayant été déterminé à partir de composés aromatiques), elle permet de rendre compte cependant qualitativement du comportement magnétique d'un certain nombre de molécules.

Il est facile de voir que l'anisotropie de la double liaison est due principalement au fait que l'incrément $\lambda_{C=C}$ de la systématique se répercute d'une façon anisotrope sur les trois susceptibilités principales, la dépréciation diamagnétique dans le plan de la liaison étant beaucoup plus importante puisque $\lambda_{C=C} < 2l$ (cette inégalité constitue la différence fondamentale avec les méthodes de Pacault et de Shiba et Hazato dans lesquelles on pose *a priori* $\lambda_{C=C} = 2l$).

Dans le cas général, l'anisotropie d'une molécule ne provient donc pas uniquement d'une exaltation de susceptibilité due à la conjugaison et l'expression 3Λ ne peut conduire qu'à une valeur inférieure en valeur absolue à celle de l'anisotropie, puisqu'elle néglige une fraction importante de l'anisotropie due à la dépréciation des susceptibilités principales dans le plan de la molécule.

Aucune détermination d'anisotropie n'a été faite jusqu'à présent sur un hydrocarbure mono-éthylénique, mais ce que l'on vient de dire explique pourquoi la présence d'une ou plusieurs liaisons non saturées crée dans des molécules telles que l'acide sorbique (17), l'urée (16), les acides carboxyliques (15), la *p*-benzoquinone (14) une anisotropie relativement élevée, incompatible avec les faibles exaltations diamagnétiques observées.

Anisotropie du benzène. — Lors de la comparaison des anisotropies expérimentales avec les résultats de la théorie de London, il est commode d'exprimer l'anisotropie sous la forme du rapport ρ de l'anisotropie du composé étudié à celle du benzène. Malheureusement, le benzène étant liquide, son anisotropie magnétique n'a pas pu être mesurée expérimentalement.

Krishnan, Guha et Banerjee (13) ont proposé $\Delta K_{C_6H_6} = -54.10^{-6}$, valeur calculée à partir de la constante de Cotton-Mouton. Lonsdale (59) préféra supposer que l'anisotropie du benzène était égale à l'anisotropie de l'hexaméthylbenzène ($\Delta K = -61{,}9.10^{-6}$), qui est solide et dont l'anisotropie a pu être mesurée.

Il semble peu logique d'adopter la valeur de Krishnan, qui provient d'une méthode indirecte et peu précise et qui diffère de 20 p. 100 de l'anisotropie de composés semblables sur lesquels des mesures directes ont pu être faites (Pour le durène, on a par exemple : $\Delta K = -64{,}1.10^{-6}$ (14)).

Or, il est facile de faire le calcul semi-expérimental de l'anisotropie du benzène. La susceptibilité moléculaire moyenne est égale à : $\overline{\chi}_M = -55{,}0 \cdot 10^{-6}$ et l'on calcule : $1/2(K_1 + K_2)_{calc} = -33{,}9 \cdot 10^{-6}$.

On a donc :

$$\Delta K_{semi} = -63{,}3 \cdot 10^{-6}.$$

Il est probable, d'après ce que l'on a vu, que l'erreur sur cette valeur ne dépasse pas 5 p. 100. Ce résultat vient donc confirmer la valeur proposée par M. Lonsdale pour l'anisotropie du benzène :

$$\Delta K_{C_6H_6} = -61{,}9 \cdot 10^{-6}.$$

Conclusion. — La mesure des susceptibilités d'une quarantaine de composés organiques simples a permis de déterminer de nouvelles valeurs pour les susceptibilités atomiques les plus usuelles.

A l'aide de ces valeurs, une méthode « semi-expérimentale » de calcul de l'anisotropie magnétique légèrement différente de celles qui avaient été proposées jusqu'ici a été mise au point. Cette nouvelle méthode apporte des précisions intéressantes en ce qui concerne l'étude de l'anisotropie magnétique des molécules conjuguées : *la conjugaison des liaisons non saturées n'est pas la seule responsable de l'anisotropie diamagnétique.*

Grâce à cette méthode, on a pu également évaluer approximativement l'anisotropie d'une double liaison éthylénique isolée et choisir entre les valeurs proposées jusqu'ici pour l'anisotropie du benzène.

CHAPITRE III

Détermination théorique de la contribution des électrons π aux susceptibilités principales des molécules conugjuées.

Rappels bibliographiques.

Formule générale de Van Vleck. — L'application de la théorie des perturbations à l'équation de Schrödinger en présence d'un champ magnétique $\vec{H}$, dirigé suivant l'axe Oz d'un trièdre de référence $Oxyz$, a conduit Van Vleck (18) à la formule suivante donnant la susceptibilité moléculaire d'une molécule dans la direction du champ magnétique :

$$\chi_M = N\left(2\sum_{n'}\frac{|M_{nn'}|^2}{W_{n'}-W_n} - 2l_{nn}\right) \qquad (1)$$

avec :

$$M_{nn'} = \int \psi_n^* \frac{eh}{4\pi imc}\left(x\frac{\partial}{\partial y} - y\frac{\partial}{\partial x}\right)\psi_{n'}d\tau,$$

$$L_{nn} = \int \psi_n^* \frac{e^2}{8mc^2}(x^2+y^2)\psi_n d\tau,$$

e et m désignent respectivement la charge et la masse de l'électron ; c, la vitesse de la lumière ; h, la constante de Planck ; N, le nombre d'Avogadro. ψ_n et $\psi_{n'}$ sont les fonctions d'onde de la molécule (non perturbées par le champ magnétique) correspondant à l'état fondamental n et à l'état excité n' dont les énergies sont respectivement W_n et $W_{n'}$.

Le dernier terme de l'expression (1) est l'équivalent en mécanique quantique de la formule classique du diamagnétisme de Langevin (19). Au contraire, le premier terme ou « terme de haute fréquence » n'a pas d'équivalent en mécanique classique ; il représente un paramagnétisme indépendant de la température et il a une grande importance pour le calcul d'une susceptibilité, car c'est la somme des deux termes de (1) qui est indépendante de l'origine choisie. Dans le cas des molécules, il ne peut s'annuler et la présence des états excités rend très difficile le calcul des susceptibilités des molécules.

Calcul de l'anisotropie diamagnétique des molécules organiques conjuguées. Méthode de London. — L'importante exaltation du diamagnétisme suivant l'axe perpendiculaire au plan de ces molécules a été expliqué qualitativement par Hückel (20) et par Ubbelohde (21). Un premier essai de calcul quantitatif a été effectué un peu plus tard par Pauling (22), mais c'est à London (23) (24) que revient le mérite d'avoir donné une théorie quantitative satisfaisante (1).

Ce procédé de calcul s'inspire de la théorie des métaux de Bloch et utilise la méthode classique des Orbitales Moléculaires (L. C. A. O.).

Nous rappelons que, dans cette méthode, une molécule organique conjuguée est considérée comme étant formée d'un squelette rigide réalisé par les liaisons entre électrons σ et d'électrons mobiles qui sont les électrons π. On n'étudie que le comportement de ces électrons π et on néglige de plus leurs interactions.

Soit une molécule plane constituée par n atomes identiques placés aux points définis par les rayons vecteurs $\vec{r}_1, \ldots, \vec{r}_k, \ldots, \vec{r}_n$, et auxquels correspondent les fonctions d'onde atomiques $u_1, \ldots, u_k, \ldots, u_n$ (on suppose ces fonctions d'onde réelles et approximativement orthogonales).

(1) Une tentative de calcul a également été faite par Brooks (25) en utilisant la méthode de Heitler-London-Slater-Pauling.

L'équation de Schrödinger correspondant au système en présence de champ magnétique peut s'écrire (avec les notations habituelles) :

$$\left[\frac{h^2}{8\pi^2 m}(i\vec{\nabla}-\vec{\alpha})^2 + V\right]\psi = E.\psi, \qquad (2)$$

$\vec{\alpha}$ désignant le potentiel vecteur multiplié par la quantité $\frac{2\pi e}{hc}$.

Si l'on écrit qu'en première approximation les solutions de (2) sont de la forme :

$$\psi = \sum_k c_k . u_k . e^{i\vec{\alpha}_k . \vec{r}} + \psi_1 \qquad (3)$$

($\vec{\alpha}_k$ désignant la valeur de $\vec{\alpha}$ au point $\vec{r}_k$) et si l'on considère que ψ_1 est petit du premier ordre, on obtient en portant (3) dans (2) :

$$\sum_k c_k e^{i\vec{\alpha}_k . \vec{r}} \left\{ \frac{h^2}{8\pi^2 m}\left[-\Delta u_k + 2i(\vec{\alpha}-\vec{\alpha}_k).\overrightarrow{\text{grad}}\, u_k + (\vec{\alpha}-\vec{\alpha}_k)^2 u_k\right] + V u_k \right\} = E\psi \qquad (4)$$

Or :

$$\frac{h^2}{8\pi^2 m}\left[-\Delta u_k + 2i(\vec{\alpha}-\vec{\alpha}_k).\overrightarrow{\text{grad}}\, u_k + (\vec{\alpha}-\vec{\alpha}_k)^2 u_k\right] + (V_k - E^0)u_k = 0 \qquad (5)$$

(V_k étant l'énergie potentielle de l'électron dans le champ de l'atome k) est l'équation d'onde d'un atome isolé dans un champ magnétique dont le potentiel vecteur est normalisé de manière à exprimer que le terme linéaire en $(\vec{\alpha}-\vec{\alpha}_k)$ ne donne en moyenne aucune contribution à la perturbation du premier ordre. La perturbation de l'énergie peut donc s'écrire pour cet atome :

$$E^0 = E^{00} - 1/2 . \chi_k . H^2, \qquad (6)$$

χ étant donné par une expression analogue à (1).

La perturbation E^1 de l'énergie due à l'interaction des atomes conduit suivant la méthode classique des Orbitales Moléculaires au déterminant :

$$| V_{kl} - E^1 \delta_{kl} | = 0 \qquad (7)$$

dans lequel :

$$\delta_{kl} \left| \begin{array}{ll} = 0 & \text{si} \quad k \neq l \\ = 1 & \text{si} \quad k = l \end{array} \right.$$

et :

$$V_{kl} = \int u^k u_l e^{i(\vec{\alpha}_l - \vec{\alpha}_k).\vec{r}} (V - V_k) d\tau. \qquad (8)$$

On voit que, dans ces conditions, les éléments diagonaux tels que V_{kk} seront indépendants du champ magnétique. On aura $V_{kk} = \varepsilon_k$ (intégrale

coulombienne correspondant à l'atome k en l'absence de champ magnétique).

Pour calculer les éléments V_{kl} correspondant à deux atomes k et l voisins (on suppose que les autres sont nuls), London considère que $\vec{r}$ s'éloigne peu de la valeur qu'il prend à mi-distance des atomes k et l dans le domaine où la fonction placée sous l'intégrale a une valeur notable. Ses composantes sont alors :

$$r_x = 1/2(x_k + x_l), \qquad r_y = 1/2(y_k + y_l).$$

Si le champ magnétique est dirigé suivant l'axe O_z perpendiculaire au plan de la molécule, on peut prendre pour composantes de $\vec{\alpha}$:

$$\alpha_x = -\frac{\pi e}{hc} Hy, \qquad \alpha_y = \frac{\pi e}{hc} Hx.$$

Il vient finalement :

$$(\vec{\alpha_l} - \vec{\alpha_k}).\vec{r} = \frac{\pi e}{hc}(x_l y_k - x_k y_l)H = 2\pi f_{kl}$$

(f_{kl} désignant le flux magnétique, en unités hc/e, à travers le triangle formé par l'origine et les centres des atomes k et l).

Cette approximation permet de faire sortir l'exponentielle de l'intégrale et d'écrire :

$$V_{kl} = \beta_{kl}.e^{2\pi i f_{kl}}$$

avec $\beta_{kl} = \int u_k u_l (V - V_k) d\tau$ (intégrale de résonance en l'absence de champ magnétique).

Si l'on suppose en outre que ε_k et β_{kl} ont les mêmes valeurs ε et β quels que soient les atomes considérés, avec le changement de variable $g = \frac{\varepsilon - E^1}{\beta}$, le déterminant (7) prend la forme :

$$| \eta_{kl} e^{2\pi i f_{kl}} + g\delta_{kl} | = 0, \qquad (9)$$

avec :

$$\eta_{kl} \begin{cases} = 0 & \text{si } k \text{ et } l \text{ ne sont pas voisins,} \\ = 1 & \text{si } k \text{ et } l \text{ sont voisins.} \end{cases}$$

Pour les chaînes aliphatiques, l'équation séculaire obtenue en développant le déterminant (9) ne dépend pas du champ magnétique, d'où une contribution à la susceptibilité magnétique due à la conjugaison nulle.

Au contraire, dès qu'il existe un cycle, par exemple, dans la molécule, l'équation séculaire peut se mettre sous la forme :

$$F_0(g) + F_2(g).\omega^2 + F_4(g).\omega^4 + \ldots = 0, \qquad (10)$$

$F_0(g)$ est un polynôme en g identique à celui obtenu en l'absence de champ magnétique ; $F_2(g)$, $F_4(g)$, ..., sont des polynômes en g ;

$\omega = \frac{2\pi e}{hc}$.SH (S étant la surface du cycle : on pose en général pour calculer cette surface que tous les cycles sont formés de polygones réguliers). Il est intéressant de noter que les termes tels que f_{kl} dépendent de l'origine choisie pour effectuer le calcul, mais qu'il n'en est plus de même pour l'équation (10) qui ne dépend que de la surface du cycle.

Il est alors facile de calculer la variation d'une racine simple g_i, solution de l'équation séculaire en l'absence de champ magnétique.

En posant :

$$g_{i_H} = g_i + \mu_i \omega^2,$$

on obtient :

$$\mu_i = -\frac{F_2(g_i)}{F'_0(g_i)}.$$

$F_2(g_i)$: valeur du polynôme $F_2(g)$ pour $g = g_i$;

$F'_0(g_i)$: valeur de la dérivée du polynôme $F_0(g)$ pour $g = g_i$.

Dans le cas d'une racine multiple (niveaux dégénérés), il se produit une séparation des racines proportionnelle au champ, mais la somme des racines subit encore une variation proportionnelle à ω^2, qu'il est facile de calculer.

E^1 se mettra donc finalement sous la forme :

$$E^1 = n\varepsilon - \sum_i n_i (g_i + \mu_i \omega^2)\beta \qquad (11)$$

(n étant le nombre d'électrons occupant le niveau i).

Il est facile de voir que si l'on avait considéré le champ magnétique H parallèle au plan de la molécule, le terme ω^2 qui est proportionnel au carré du flux traversant la surface du cycle serait nul. La contribution à la susceptibilité K_3 que l'on peut calculer à partir de (11) en utilisant la relation :

$$\chi_H = -\frac{1}{H} \cdot \frac{\partial E^1}{\partial H}\Big|_{H=0} \qquad (12)$$

correspond donc bien à une anisotropie. On aura, puisque ω^2 est proportionnel à H^2 :

$$\Delta K_{London} = 2 \sum_i n_i \mu_i \frac{\omega^2}{H^2} \beta. \qquad (13)$$

La présence de champ magnétique ne laisse subsister que les symétries centrales ; celles-ci peuvent d'ailleurs être mises à profit pour simplifier les calculs. Brooks (26) a montré, en outre, que, si l'on suppose les intégrales de résonance proportionnelles aux intégrales de recouvrement $S = \int u_k u_l d\tau$, il était possible de tenir compte du défaut

d'orthogonalité des orbitales atomiques, en modifiant simplement le terme μ_i correspondant à chaque niveau. Ce perfectionnement ne modifie d'ailleurs que très peu les résultats.

Actuellement, un grand nombre d'anisotropies ont été calculées grâce à cette méthode, notamment par London (23), Mayot, Berthier et Pullman (27) (28) (29) et Mc Weeny (30) (31) (32). Il est théoriquement possible d'effectuer le calcul pour des composés contenant des hétéroatomes, mais on se heurte à la difficulté du choix des paramètres ; on peut citer cependant le travail de Evans, de Heer et Gergely (33) sur la quinone.

En outre, Fujii et Shida (39) ont adapté la méthode de London à la méthode des orbitales moléculaires antisymétriques dans le cas du benzène.

Comparaison avec les résultats expérimentaux.

Comparaison avec les anisotropies expérimentales. — En dernier ressort, les résultats théoriques obtenus en négligeant le recouvrement sont fonction du paramètre β dont l'évaluation est difficile. La méthode la plus généralement employée consiste à présenter ces résultats sous la forme du rapport ρ de l'anisotropie du composé étudié à celle du benzène, ce qui élimine ce paramètre. Or, les résultats du chapitre II montrent que la valeur la plus raisonnable de l'anisotropie du benzène semble être : $\Delta K = -61{,}9 \cdot 10^{-6}$.

Les rapports d'anisotropie théoriques et expérimentaux respectivement ρ_{London} et ρ_{exp} d'un certain nombre de ces composés, pour lesquels la comparaison est possible, sont rassemblés dans le tableau IV. Le rapport ρ'_{exp}, calculé en prenant (comme l'a fait London) l'anisotropie du benzène égale à $-54{,}0 \cdot 10^{-6}$, a également été indiqué.

TABLEAU IV

Composés	ρ_{London}	ρ_{exp}	ρ'_{exp}
Naphtalène	2,185	1,84	2,11
Anthracène	3,448	2,95	3,38
Chrysène	4,439	3,63	4,16
Biphényle	1,868	1,91	2,19
p-Diphénylbenzène	2,729	2,89	3,31

L'examen de ce tableau montre que l'accord entre ρ_{London} et ρ_{exp} est satisfaisant pour les polyphényles, mais qu'il existe un désaccord important pour les hydrocarbures contenant des noyaux aromatiques

condensés. On peut expliquer qualitativement ces divergences qui proviennent en grande partie du fait que la théorie de London néglige une partie importante de l'anisotropie.

Anisotropie due aux liaisons σ. — Lors de l'étude de l'anisotropie magnétique des composés aromatiques, les différents auteurs l'ont considérée jusqu'ici comme négligeable ; or, une liaison σ sera caractérisée étant donnée sa symétrie par deux susceptibilités principales, l'une perpendiculaire à l'axe de la liaison $k_\perp$ et l'autre parallèle à cet axe $k_\parallel$. Si l'on se reporte à la formule (1), on voit qu'il n'y a aucune raison pour que ces susceptibilités soient égales : le terme correspondant à la formule classique de Langevin n'aura pas la même valeur et, de plus, $k_\perp$ subira une dépréciation due au terme de haute fréquence qui ne peut s'annuler dans cette direction (18) (34).

Dans le cas d'un hydrocarbure saturé, par suite de la symétrie des directions de valence autour de chaque atome de carbone, il est normal qu'on n'observe qu'une anisotropie totale nulle ou très faible, comme le montre l'expérience (35). Au contraire, la présence d'une double liaison éthylénique isolée, par exemple, entraîne la coplanéité de cinq liaisons σ et chacune de ces liaisons apportera à l'anisotropie totale de la molécule une contribution égale à :

$$\Delta k = k_\perp - 1/2(k_\perp + k_\parallel) = 1/2(k_\perp - k_\parallel).$$

Malheureusement, on ne connaît pas les susceptibilités principales que l'on doit attribuer aux différentes liaisons. La valeur négative de la constante de Cotton-Mouton montre cependant que l'on doit avoir :

$$| k_\perp | < | k_\parallel |$$

et que, par conséquent, l'anisotropie due aux liaisons σ est de signe opposé à celui de l'anisotropie totale des hydrocarbures aromatiques.

Anisotropie d'un électron π localisé autour d'un atome de carbone. — L'éventualité d'une anisotropie magnétique d'un tel électron avait été envisagée par MM. Berthier, Mayot, A. et B. Pullman (29) pour expliquer la divergence de plus en plus grande, dans la série des hydrocarbures à noyaux accolés, entre les rapports d'anisotropie théoriques et expérimentaux. Mais cette anisotropie ne doit pas être considérée comme provenant d'un accroissement de la susceptibilité K_3 due à l'électron π, mais plutôt d'une dépréciation des susceptibilités K_1 et K_2 due à cet électron (cf. chap. II).

On peut donner de ce fait une explication qualitative.

En effet, l'ellipsoïde des susceptibilités peut être considéré comme uniaxe et défini par les deux susceptibilités $k_\perp$ et $k_\parallel$, respectivement perpendiculaire et parallèle au plan formé par la molécule. Si l'on ne considère que le dernier terme de l'expression (1), l'utilisation de la

partie angulaire de la fonction d'onde hydrogénoïde $2p_z$ montre que l'on doit avoir :

$$\frac{k_{\parallel}}{k_{\perp}} = \frac{7}{2}$$

et que, par conséquent, l'anisotropie due à cet électron devrait être de signe opposé à l'anisotropie totale. En revanche, le terme de haute fréquence s'annulera suivant $k_{\perp}$, alors que la contribution de ce terme à $k_{\parallel}$ ne pourra être nulle. Le calcul complet serait très difficile, mais on voit que la présence dans $k_{\parallel}$ d'un terme paramagnétique indépendant de la température permet d'expliquer qualitativement la dépréciation de $1/2(K_1 + K_2)$ observée dans le plan des molécules conjuguées.

En résumé, l'anisotropie totale ΔK d'une molécule plane, contenant n atomes de carbones sp^2, doit être considérée comme la somme de trois termes :

$$\Delta K = \Sigma \Delta k_{\sigma} + n \Delta k_{\pi} + \Delta K_{\text{London}}.$$

$\Sigma \Delta k_{\sigma}$: somme des anisotropies partielles dues aux liaisons σ.

Δk_{π} : anisotropie due à un électron π localisé autour d'un atome de carbone.

Il est donc bien normal que le rapport d'anisotropie théorique d'une molécule telle que le biphényle soit comparable au rapport d'anisotropie expérimentale, car cette molécule peut être considérée en première approximation comme la juxtaposition de deux noyaux benzéniques, alors qu'il n'en est plus de même en ce qui concerne les noyaux aromatiques condensés. Dans ce dernier cas en particulier, l'expression $n\Delta k_{\pi}$ augmentera beaucoup moins vite que ΔK_{London} lorsque le nombre de noyaux condensés deviendra de plus en plus grand et l'on aura $\rho_{\text{exp}} < \rho_{\text{London}}$, ce qui est bien ce que l'on constate dans le tableau I.

Dans le cas général, la comparaison des résultats théoriques avec les anisotropies expérimentales des molécules ne pourra donc conduire qu'à un accord grossier que viendront encore diminuer les répercussions sur le cristal de l'agitation thermique.

Comparaison avec l'incrément Λ. — A partir de la susceptibilité moyenne mesurée $\bar{\chi}_M$, il est possible de définir un incrément Λ (cf. chap. II), mettant en évidence la variation de susceptibilité moyenne due à la conjugaison, grâce à la relation : $\Lambda = \bar{\chi}_M - \chi_{\text{calc}}$ (χ_{calc} étant la susceptibilité que l'on peut calculer en utilisant un schéma fictif dans lequel les liaisons doubles ne seraient pas conjuguées).

Si l'on suppose que Λ provient uniquement de la variation de la susceptibilité K_3 représentée par l'anisotropie théorique ΔK_{London}, on peut écrire :

$$\Lambda = 1/3 . \Delta K_{\text{London}}.$$

Dans ce cas, puisqu'il s'agit de mesures moyennes, il n'y a pas à tenir compte des anisotropies Δk_σ et Δk_π, ni des conséquences de l'agitation thermique. Effectivement, les comparaisons faites en utilisant cette méthode ont montré que l'accord était bien meilleur que lors des comparaisons avec les anisotropies expérimentales.

Néanmoins (cf. chap. IV), il est encore possible d'observer certaines divergences ; principalement :

a) pour les hydrocarbures aromatiques contenant un grand nombre de noyaux accolés, la valeur théorique est systématiquement supérieure à la valeur expérimentale ;

b) la théorie ne permet pas d'expliquer l'exaltation diamagnétique observée expérimentalement pour les molécules contenant une chaîne de doubles liaisons conjuguées (butadiène, diphénylpolyènes) ;

c) pour certains composés, la théorie conduit à une dépréciation du diamagnétisme (Λ positif), en contradiction avec les résultats expérimentaux.

Ces divergences proviennent en grande partie de la série d'approximations faite par London. En effet, cet auteur a négligé certains termes proportionnels à H^2 dans l'expression de l'énergie perturbée et ces termes peuvent avoir une répercussion non négligeable sur les susceptibilités principales et la susceptibilité moyenne de ces molécules.

Essai de perfectionnement de la théorie de London.

Evaluation plus précise de la quantité $(\vec{\alpha_l} - \vec{\alpha_k}).\vec{r}$. — Pour évaluer les éléments V_{kl} non diagonaux correspondant à l'expression (8), London a donné à $\vec{r}$ la valeur qu'il prend à mi-chemin des atomes k et l ; or, il est facile d'effectuer un calcul plus complet :

Soit une liaison kl d'une molécule non saturée, à laquelle sont liés trois axes trirectangulaires O_1x, O_1y, O_1z, tels que O_1 soit le milieu de la liaison, O_1x étant dirigé suivant son axe et O_1z perpendiculaire au plan de la molécule.

Rapportons le calcul de la quantité $(\vec{\alpha_l} - \vec{\alpha_k}).\vec{r}$ à un système d'axes trirectangulaires quelconques OX, OY, OZ.

Si $\vec{i}, \vec{j}$ et $\vec{h}$ sont les vecteurs unitaires correspondant respectivement aux axes O_1x, O_1y et O_1z, le rayon vecteur $\vec{r} = \overrightarrow{OM}$ d'un point M de coordonnées (x, y, z), dans ce système d'axes sera égal à :

$$\vec{r} = \overrightarrow{OO_1} + \vec{i}.x + \vec{j}.y + \vec{h}.z.$$

En outre, on peut écrire le potentiel vecteur $\vec{A}$ caractérisant le champ magnétique uniforme $\vec{H}$ sous la forme :

$$\vec{A} = 1/2(\vec{H} \wedge \vec{r}).$$

Dans ces conditions, on voit facilement que l'on peut écrire :

$$(\vec{\alpha_l} - \vec{\alpha_k}).\vec{r} = \frac{\pi e}{hc}[\vec{OO_1}.(\vec{H} \wedge \vec{kl}) + \vec{xi}.(\vec{H} \wedge \vec{kl}) + \vec{yj}.(\vec{H} \wedge \vec{kl}) + \vec{zh}.(\vec{H} \wedge \vec{kl})]$$

$$= 2\pi f_{kl} + \frac{\pi e}{hc} d\mathrm{H}(y \cos \hat{\mathrm{C}}_{kl} - z \cos \hat{\mathrm{B}}_{kl}).$$

(Si l'on désigne par $\hat{\mathrm{C}}_{kl}$ et $\hat{\mathrm{B}}_{kl}$ l'angle que fait le champ magnétique $\vec{H}$ respectivement avec les directions $\vec{O_1z}$ et $\vec{O_1y}$, par d la distance entre les atomes k et l et par f_{kl} le flux magnétique, en unités $\frac{hc}{e}$, traversant la surface orientée du triangle Okl).

Calcul de V_{kl}. — L'expression (8) se mettra finalement sous la forme :

$$\mathrm{V}_{kl} = \mathrm{e}^{2\pi i f_{kl}} \int \mathrm{e}^{\left[\frac{\pi i e}{hc} d\mathrm{H}(y \cos \hat{\mathrm{C}}_{kl} - z \cos \hat{\mathrm{B}}_{kl})\right]} . u_k u_l (\mathrm{V} - \mathrm{V}_k) d\tau.$$

Le calcul de l'intégrale peut se faire en développant l'exponentielle en série et en négligeant les puissances de H supérieures à 2.

Or, l'intégrale $\int u_k u_l (\mathrm{V} - \mathrm{V}_k) d\tau = \beta$ (intégrale de résonance en l'absence de champ magnétique) :

$$\int y u_k u_l (\mathrm{V} - \mathrm{V}_k) d\tau = \int z u_k u_l (\mathrm{V} - \mathrm{V}_k) d\tau = \int yz u_k u_l (\mathrm{V} - \mathrm{V}_k) d\tau = 0$$

(car la fonction $u_k u_l (\mathrm{V} - \mathrm{V}_k)$ étant symétrique par rapport aux plans xO_1y et xO_1z, les quantités placées sous les signes d'intégration sont antisymétriques par rapport à au moins un de ces plans).

Les éléments V_{kl} s'écriront donc :

$$\mathrm{V}_{kl} = \mathrm{e}^{2\pi i f_{kl}} . \beta(1 - \mathrm{P}_{kl}\mathrm{H}^2 \cos^2 \hat{\mathrm{C}}_{kl} - \mathrm{Q}_{kl}\mathrm{H}^2 \cos^2 \hat{\mathrm{B}}_{kl}) \qquad (14)$$

avec :

$$\mathrm{P}_{kl} = \frac{\pi^2 e^2 d^2}{2h^2 c^2} \cdot \frac{\int y^2 u_k u_l (\mathrm{V} - \mathrm{V}_k) d\tau}{\int u_k u_l (\mathrm{V} - \mathrm{V}_k) d\tau} \quad \text{et} \quad \mathrm{Q}_{kl} = \frac{\pi^2 e^2 d^2}{2h^2 c^2} \cdot \frac{\int z^2 u_k u_l (\mathrm{V} - \mathrm{V}_k) d\tau}{\int u_k u_l (\mathrm{V} - \mathrm{V}_k) d\tau} \qquad (15)$$

Calcul approximatif des quantités P_{kl} et Q_{kl}. — On supposera par

la suite qu'elles sont égales aux mêmes valeurs P et Q quelles que soient les liaisons considérées. Pour effectuer le calcul, il est commode d'utiliser des fonctions d'onde monoatomiques de la forme (36) :

$$u_k = \mathrm{N} \cos\theta \ \mathrm{R}_k \ \mathrm{e}^{-b\mathrm{R}_k}$$

dans lesquelles N est un facteur de normalisation, θ la colatitude, R_k la distance de l'électron au centre de l'atome k, $b = \frac{1{,}625}{a_0}$ (a_0 étant le rayon de la plus petite orbite de Bohr).

Dans ces conditions, les intégrations se font aisément en coordonnées elliptiques ; on obtient, en posant $d = 1{,}4$ Å :

$$\mathrm{P} = 0{,}095 . 10^{-18} \qquad \text{et} \qquad \mathrm{Q} = 3\mathrm{P} = 0{,}285 . 10^{-18}$$

(Le calcul de Q est identique au calcul de P à l'exception de l'intégration sur la partie angulaire).

Expression de la susceptibilité magnétique due a la conjugaison des électrons π dans une direction quelconque. — Puisque l'on néglige les termes contenant les puissances de H supérieures à 2, il est possible de traiter les perturbations causées par les termes $\mathrm{e}^{2\pi i f_{kl}}$ et $(1 - \mathrm{PH}^2 \cos^2 \hat{\mathrm{C}}_{kl} - \mathrm{QH}^2 \cos^2 \hat{\mathrm{B}}_{kl})$ de l'expression (14) séparément :

a) L'étude de la perturbation causée par l'exponentielle sera semblable à la méthode de London. La seule différence est que l'on n'a pas supposé le champ magnétique perpendiculaire au plan de la molécule. On aura alors dans l'expression (13) :

$$\omega^2 = \frac{4\pi^2 e^2}{h^2 c^2} \mathrm{SH}^2 \cos^2 \hat{\mathrm{C}}$$

(la molécule étant plane, pour chaque liaison, l'angle $\hat{\mathrm{C}}_{kl}$ que fait le champ magnétique avec la normale au plan de la liaison est égal à une même valeur $\hat{\mathrm{C}}$), d'où une contribution à la susceptibilité égale à :

$$\Delta\mathrm{K}_{\mathrm{London}} \ \cos^2 \hat{\mathrm{C}}.$$

b) Le calcul de la perturbation de l'énergie créée par le second terme peut se faire de la manière suivante :

Coulson (37) définit dans la méthode des Orbitales Moléculaires (L. C. A. O.) un « indice de liaison » p_{kl} par la relation :

$$p^{kl} = \sum_i n_i c_k^i c_l^i,$$

où c_k^i et c_l^i sont les coefficients des orbitales atomiques des deux atomes

adjacents k et l correspondant au niveau i, n_i étant le nombre d'électrons occupant ce niveau.

Or, il est facile de montrer que l'on a :

$$p_{kl} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\partial W}{\partial \beta_{kl}}$$

(W représentant l'énergie du système).

On a donc pour la liaison kl :

$$w_H - w_0 = -2p_{kl}.\beta.(PH^2 \cos^2 \hat{C} + QH^2 \cos^2 \hat{B}_{kl}),$$

et pour l'ensemble des liaisons de la molécule :

$$W_H - W_0 = -2 \sum_{k<l} \sum p_{kl}\ \beta.(PH^2 \cos^2 \hat{C} + QH^2 \cos^2 \hat{B}_{kl}),$$

d'où une contribution à la susceptibilité égale à :

$$4 \sum_{k<l} \sum p_{kl}.\beta.(P \cos^2 \hat{C} + Q \cos^2 \hat{B}_{kl}).$$

Finalement, la contribution totale k sera donnée en additionnant ces deux termes :

$$k = \Delta K_{London}.\cos^2 \hat{C} + 4 \sum_{k<l} \sum p_{kl}.\beta.(P \cos^2 \hat{C} + Q \cos^2 \hat{B}_{kl}). \qquad (16)$$

Remarque. — Les quantités P et Q sont positives, de même que p_{kl}, β est au contraire négatif ; il en résulte que le dernier terme de l'expression (16) que London avait négligé est lui-même négatif et représente donc une exaltation du diamagnétisme.

Application au calcul de l'anisotropie magnétique. — *a*) La contribution $k_\perp$ à la susceptibilité K_3 correspondant à l'axe principal perpendiculaire au plan de la molécule se déduit immédiatement de la formule (16) en supposant le champ magnétique parallèle à cet axe ($\cos^2 \hat{C} = 1$, $\cos^2 \hat{B}_{kl} = 0$ pour toutes les liaisons) :

$$k_\perp = \Delta K_{London} + 4P\beta \sum_{k<l} \sum p_{kl}.$$

Or, on montre que :

$$\sum_{k<l} p_{kl} = -1/2 \sum_i n_i g_i$$

(g_i étant la racine de l'équation séculaire correspondant au niveau i), il vient donc :

$$k_\perp = \Delta K_{London} - 2P\beta \sum_i n\, g_i. \qquad (17)$$

b) La contribution aux susceptibilités principales K_1 et K_2 peut se faire également en appliquant la formule (16), mais $\cos^2 \hat{B}_{kl}$ n'a pas la même valeur pour toutes les liaisons. Comme c'est en définitive la contribution à l'expression $1/2(K_1 + K_2)$ qui nous intéresse, il est plus simple d'effectuer le calcul directement, en supposant que dans la formule (16) le champ peut prendre toutes les orientations possibles en restant parallèle au plan de la molécule ; c'est-à-dire en écrivant :

$$\cos^2 C = 0, \qquad \overline{\cos^2 \hat{B}_{kl}} = 1/2,$$

d'où :

$$k_{\parallel} = -Q\beta \sum_i n_i g_i. \tag{18}$$

c) Les expressions (17) et (18) conduisent à une anisotropie :

$$\Delta k = k_{\perp} - k_{\parallel} = \Delta K_{\text{London}} - (2P - Q)\beta \sum_i n_i g_i. \tag{19}$$

Les valeurs calculées pour P et Q ($Q = 3P$) montrent que le deuxième terme de (16) tend donc à diminuer l'anisotropie lorsque la conjugaison augmente. Etant donné ce qui a été dit sur les différents facteurs entrant en jeu dans l'anisotropie d'une molécule, la vérification expérimentale de l'expression (19) est difficile. Une telle diminution tendrait (de même que le terme $n\Delta K_{\pi}$ qui a été défini plus haut) à améliorer l'accord général entre les anisotropies expérimentales et calculées.

On pourra remarquer également que l'anthracène et le phénanthrène ont le même nombre d'électrons π et les mêmes liaisons σ or ; celui qui possède la plus grande énergie de résonance présente également une valeur plus élevée de $1/2(K_1 + K_2)_{exp}$, en valeur absolue (tableau V).

TABLEAU V

	Energie de résonance calculée (méthode des O.M.) (38)	Energie de résonance expérimentale (38)	$-1/2(K_1+K_2)_{exp.}10^6$
Phénanthrène .	5,448 β	130 kcal/mol	74,0
Anthracène . .	5,314 β	116 kcal/mol	69,2

Ces résultats viennent donc confirmer l'expression (18) qui met en évidence une variation des susceptibilités parallèles au plan de la molécule due à la conjugaison. Une telle variation montre que la méthode semi-expérimentale qui a été décrite au chapitre II ne peut

constituer qu'une approximation. L'accord apparent provient du fait que, pour les composés du tableau III, l'énergie de résonance par atome de carbone s'écarte peu d'une même valeur moyenne à laquelle correspond l'incrément l qui a été choisi.

APPLICATION AU CALCUL DE L'INCRÉMENT Λ. — Si le champ magnétique peut prendre toutes les orientations possibles (cas d'une mesure faite sur un liquide ou sur un solide pulvérisé), on aura dans l'expression (16) :

$$\overline{\cos^2 \hat{C}} = \overline{\cos^2 \hat{B}_{kl}} = 1/3,$$

d'où une contribution à la susceptibilité moyenne égale à :

$$\bar{k} = 1/3\Delta K_{London} - 2/3(P + Q)\beta \sum_i n_i g_i.$$

En particulier pour un hydrocarbure monoéthylénique :

$$\Delta K_{London} = 0 \quad \text{et} \quad \sum_i n g_i = -2.$$

Pour un hydrocarbure quelconque (contenant m liaisons doubles correspondant à une formule de Kekule), on aura donc d'après la définition de l'incrément Λ :

$$\Lambda_{théor} = \bar{k} - m\overline{k_{éthylène}} = 1/3\Delta K_{London} - 2/3(P + Q)\beta\left(\sum_i n_i g_i + 2m\right);$$

or, l'expression $-\beta\left(\sum_i n_i g_i + 2m\right)$ n'est pas autre chose que l'énergie de résonance E du composé, calculée par la méthode des orbitales moléculaires ; on a donc finalement :

$$\Lambda_{théor} = 1/3\Delta K_{London} + 2/3E(P + Q). \qquad (20)$$

La comparaison des expressions (19) et (20) montre une différence essentielle entre l'anisotropie magnétique d'un composé et son incrément Λ : quand la conjugaison augmente, le dernier terme de (16) diminue l'anisotropie, bien qu'il tende à produire une exaltation de la susceptibilité moyenne.

Effet du champ magnétique sur les fonctions d'onde atomiques. — Si l'on écrit les solutions de l'équation (2) sous la forme :

$$\psi = \sum_k c_k e^{i\vec{\chi}_k \cdot \vec{r}} . u_k,$$

on voit qu'il faut considérer u_k comme la fonction d'onde perturbée solution de l'équation (5) et non pas comme la solution de l'équation :

$$-\frac{h^2}{8\pi^2 m}\Delta u_k^0 + V_k u_k^0 = E^{00} u_k^0.$$

L'application de la théorie classique des perturbations permet de déterminer théoriquement la fonction d'onde u_k et, par conséquent, les intégrales coulombiennes ε et les intégrales de résonance β. Malheureusement, la présence des états excités rend pratiquement tous calculs impossibles.

Il est intéressant de signaler cependant que les termes linéaires en H s'éliminent dans les expressions de ε et de β et que ces intégrales peuvent se mettre finalement sous la forme :

$$\varepsilon = \varepsilon^0(1 + UH^2), \qquad (21)$$
$$\beta = \beta^0(1 + RH^2), \qquad (22)$$

R et U étant des coefficients épendant de l'orientation du champ magnétique ; ε^0 et β^0 étant les valeurs de ces intégrales en l'absence de champ magnétique.

En conséquence, les intégrales coulombiennes ε et les intégrales de résonance β utilisées au cours de ce chapitre ne doivent pas être considérées (comme on l'a fait jusqu'ici en utilisant l'approximation de London) comme étant égales à ces mêmes intégrales en l'absence de champ magnétique.

Voici qualitativement l'incidence de cette perturbation sur les résultats trouvés précédemment :

a) Etant donnée la forme sous laquelle intervient ε dans l'expression de l'énergie (équation (11)), (21) ne fera qu'ajouter un terme correctif proportionnel au nombre d'atomes de carbone, qui s'additionnera au terme $n\Delta K_\pi$ (défini plus haut) en ce qui concerne l'anisotropie magnétique et qui s'éliminera du calcul de $\Lambda_{théor}$.

b) L'expression (22) aura pour effet d'ajouter aux formules (19) et (20) un terme supplémentaire proportionnel respectivement à $\sum_i n_i g_i$ et E.

Comparaison avec l'expérience. — Il résulte des calculs précédents que l'on doit écrire :

$$\Lambda_{théor} = 1/3\Delta K_{London} + E\ A. \qquad (23)$$

On a cherché dans le chapitre suivant à confirmer expérimentalement l'existence du dernier terme de cette expression et on a observé que le meilleur accord était obtenu en prenant $A = 0{,}776 \cdot 10^{-18}$. Cette valeur est environ trois fois plus élevée que l'expression $2/3(P + Q) = 0{,}25 \cdot 10^{-18}$ calculée en prenant les valeurs déterminées précédemment. Ceci n'est

pas étonnant étant données les approximations faites dans ce calcul et l'effet du champ magnétique sur les fonctions d'ondes atomiques dont on n'a pas tenu compte.

Dans ces conditions, on a pour le benzène :

$$1/3\Delta K_{London} = 4{,}31 . 10^{-18} . \beta^0, \qquad E.A = 1{,}55\ 10^{-18} . \beta^0,$$

d'où :

$$\Lambda_{théor} = 5{,}86 . 10^{-18} . \beta^0$$

et, en égalant cette valeur rapportée à une molécule-gramme à l'exaltation expérimentale $\Lambda_{exp} = -15{,}1 . 10^{-6}$, on obtient :

$$\beta^0 = -0{,}425 . 10^{-11}\ \text{ergs} = -2{,}7\ \text{eV}$$

(ce qui est l'ordre de grandeur habituel).

La valeur que l'on peut en déduire pour l'expression ΔK_{London} ($= -33{,}3 . 10^{-6}$) montre clairement que la méthode de London dans son approximation classique néglige une partie importante de l'anisotropie, puisque l'anisotropie du benzène est voisine de $-61{,}9 . 10^{-6}$.

On remarque également que le dernier terme de l'expression correspond pour le benzène à environ 25 p. 100 de l'exaltation théorique totale et qu'il n'est donc pas négligeable.

CHAPITRE IV

Résultat des mesures de susceptibilités moyennes de quelques composés organiques conjugués. Comparaisons avec les résultats théoriques.

Il est possible (cf. chap. II et III) de calculer l'anisotropie des molécules organiques conjuguées à partir de leurs susceptibilités moyennes, mais le résultat de ces calculs peut difficilement être comparé aux valeurs théoriques et ne constitue qu'une approximation. Au contraire, la variation de susceptibilité moyenne due à la conjugaison est directement calculable théoriquement.

Les résultats seront donc donnés, pour les différentes séries d'hydrocarbures étudiés, sous la forme de tableaux résumant pour chaque composé :

a) La susceptibilité moléculaire moyenne mesurée expérimentalement $\bar{\chi}_M^{(1)}$.

b) La susceptibilité moléculaire calculée (à l'aide de la systématique établie au chapitre II) en supposant la molécule non conjuguée, $\bar{\chi}_{calc}^{(1)}$.

c) L'incrément (1) mettant en évidence la variation de susceptibilité moyenne due à la conjugaison et défini par la relation :

$$\Lambda_{exp} = \bar{\chi}_M - \chi_{calc}$$

d) Le rapport r_{exp}, égal au quotient de l'incrément Λ_{exp} du composé considéré, par l'incrément correspondant du benzène (2) ($\Lambda_{exp} = -15{,}1 \cdot 10^{-6}$).

e) Le rapport $r_{théor}$, égal au quotient de l'incrément $\Lambda_{théor}$ (calculé à l'aide de la formule (23) (chap. III)) par l'incrément correspondant du benzène (Les énergies de résonance théoriques utilisées dans ce calcul ont été prises dans la référence (38)).

f) Le rapport d'anisotropie ρ_{London} égal au quotient de l'anisotropie ΔK_{London} (calculée par la méthode de London sans corrections) par l'anisotropie correspondante calculée pour le benzène.

Les susceptibilités moyennes ont été déterminées grâce à une balance du type de celle de Weiss, Foex et Forrer, récemment mise au point (41).

L'erreur sur la mesure est de l'ordre de 0,5 p. 100, ce qui entraîne une erreur sur Λ_{exp} en général de l'ordre de 2 p. 100.

Quant à l'erreur commise dans le calcul théorique, son évaluation est difficile. Elle dépend essentiellement de la validité de la méthode des Orbitales Moléculaires (L. C. A. O.), dans son approximation la plus simple, et de son adaptation à l'étude des propriétés magnétiques. Or, on sait que la précision des résultats est très différente suivant la grandeur cherchée et la molécule étudiée.

Elle montre, en général, une bonne indication des valeurs relatives dans une même série, mais il est souvent hasardeux de comparer les résultats obtenus sur des composés de structures très différentes. De plus, si le fait de prendre, comme on le fera, les mêmes paramètres pour tous les atomes et toutes les liaisons est légitime en ce qui concerne les hydrocarbures formés de noyaux hexagonaux accolés, il n'en est plus de même en ce qui concerne les chaînes conjuguées ouvertes (polyènes) et les hydrocarbures non alternants. Dans ce dernier cas également, comme l'ont montré Coulson et Rushbrooke (42), le champ n'étant pas self-consistent, la méthode des Orbitales Moléculaires n'est plus tout à fait correcte.

De toute façon, le fait de donner les résultats sous la forme du rapport $r_{théor}$ a pour effet de réduire en grande partie les erreurs inhérentes à la méthode.

---

(1) Ces valeurs seront données au facteur -10^{-6} près.

(2) L'étude faite par Seely (40) sur les solutions de benzène dans le tétrachlorure de carbone montre que, dans le benzène, il n'y a pas d'association susceptible de fausser les résultats.

Le défaut d'orthogonalité des orbitales atomiques des atomes adjacents sera négligé ; le perfectionnement apporté par Brooks (26) ne modifie que peu, en effet, les valeurs de ρ_{London} relatives aux hydrocarbures alternants (1 p. 100 à 2 p. 100). En ce qui concerne les hydrocarbures non alternants, les perturbations causées par l'introduction du recouvrement sont cependant, dans certains cas que nous signalerons, assez importantes.

Les calculs ont été effectués en supposant les molécules planes ; si, par suite de contraintes stériques, une molécule ne peut être plane, il est certain que l'on doit observer certaines divergences avec les résultats expérimentaux.

Remarques. — Une grande partie des composés étudiés dans ce chapitre ont été préparés au laboratoire de M. le Professeur E. D. Bergmann et nous ont été aimablement confiés par M. B Pullman. Nous les en remercions vivement.

Les résultats de ces mesures ont déjà fait l'objet d'une publication (43), dans laquelle les incréments Λ_{exp} ont été comparés aux anisotropies théoriques calculées par la méthode de London (en tenant compte du recouvrement).

Composés conjugués acycliques. — Pour ces composés, la théorie de London, dans son approximation usuelle, conduit à des équations séculaires identiques en présence et en l'absence de champ magnétique et, par conséquent, à une exaltation de la susceptibilité diamagnétique nulle, en contradiction avec les résultats expérimentaux (tableau VI).

Tableau VI

Composés	$\bar{\chi}_M$	χ_{calc}	Λ_{exp}	r_{exp}	$r_{théor}$	ρ_{London}
Butadiène-1.3					0,06	0
Méthyl-2 butadiène-1.3 . .	46,0	42,8	3,2	0,21		0
Diméthyl-2.3 butadiène-1.3.	57,0	55,1	1,9	0,13		0

Le deuxième terme de l'expression (23) (chap. III) proportionnel aux énergies de résonance permet au contraire d'expliquer et même de calculer approximativement les exaltations observées.

Pour de tels composés, on ne peut s'attendre à un très bon accord, puisque le calcul a été fait en supposant que toutes les liaisons C — C étaient identiques et sans tenir compte de l'hyperconjugaison. On constate néanmoins que le calcul conduit à un ordre de grandeur satisfaisant.

On peut également ranger dans cette série les acides carboxyliques. En effet, le groupement CO_2 dans un acide possède une susceptibilité égale à $\chi_{CO_2} = -15{,}15 \cdot 10^{-6}$, alors que si on le considère comme la juxtaposition d'une liaison C=O et d'un atome d'oxygène, on calcule $\chi_{calc} = -11{,}7 \cdot 10^{-6}$, d'où une exaltation relativement importante égale à $\Lambda_{exp} = -3{,}45 \cdot 10^{-6}$.

Il est difficile d'effectuer le calcul théorique, mais on peut noter que cette exaltation correspond à une énergie de résonance particulièrement élevée de ces composés. Il est également possible d'expliquer qualitativement, d'une manière analogue, les exaltations observées pour d'autres groupes d'atomes, tels que l'ion carbonate CO_3^{--}, etc.

Composés aromatiques à noyaux accolés (tableau VII). — Dans cette série, l'accord entre les résultats expérimentaux et théoriques est satisfaisant. On remarque en particulier que l'introduction du terme proportionnel aux énergies de résonance a pour effet de diminuer sensiblement les valeurs calculées par la méthode de London ($r_{théor} < \rho_{London}$) et, par conséquent, de les rapprocher des valeurs expérimentales : ceci provient du fait que l'énergie de résonance croît moins vite que ρ_{London} avec l'augmentation du nombre de noyaux, ce qui est particulièrement frappant pour l'ovalène, dont la mesure de susceptibilité a été faite par Akamatu, Inokuchi et Handa (44).

Tableau VII

Composés	$\bar{\chi}_M$	χ_{calc}	Λ_{exp}	r_{exp}	$r_{théor}$	ρ_{London}
Benzène . . .	55,0	39,9	15,1	1	1	1
Naphtalène . .	93,6 (6)	62,5	31,1	2,06	2,09	2,185 (23) (28) (30)
Anthracène . .	134,2 (6)	85,1	49,1	3,25	3,24	3,448 (23) (28) (30)
Phénanthrène .	132,0	85,1	46,9	3,10	3,10	3,246 (23) (28)
Benzo-1.2 anthracène . .	172,5	107,7	64,8	4,29	4,17	4,404 (29) (55)
Naphtacène . .	173,5	107,7	65,8	4,35	4,41	4,747 (29)
Pérylène . . .	171,4	117,0	54,4	3,60	4,12	4,118 (29)
Coronène . . .	268	130,1	137,9	9,12	8,56	9,794 (29) (31)
Ovalène . . .	353,8 (44)	168,8	185,0	12,25	12,93	15,02 (54)

On constate que les rapports r_{exp} et $r_{théor}$ sont encore très légèrement supérieurs au nombre n de noyaux aromatiques, alors qu'il est facile de voir que les rapports d'anisotropie de ces composés sont en général un peu inférieurs à n. Ceci, par suite de la dépréciation des susceptibilités dans le plan de la molécule et de la faible diminution de l'anisotropie, due au terme proportionnel aux énergies de résonance quand la

conjugaison augmente (cf. chap. III). Le rapport d'anisotropie ne peut devenir supérieur à n que lorsque l'on a affaire à une molécule possédant un grand nombre de noyaux disposés de façon très symétrique, comme c'est le cas pour le coronène ; la susceptibilité moléculaire donnée tableau VII conduit en effet à un rapport d'anisotropie semi-expérimentale égal à 7,68.

Conjugaison des noyaux benzéniques entre eux ou avec des doubles liaisons éthyléniques. — Contrairement à ce qu'il se passe dans le cas des hydrocarbures à noyaux accolés, le dernier terme de l'expression (23) (chap. III) a pour effet, dans cette série, d'augmenter la valeur de $r_{théor}$ par rapport à celle de ρ_{London}. Mais, ici encore, cette augmentation tend à rapprocher les valeurs théoriques des valeurs expérimentales (tableau VIII).

Tableau VIII

Composés		$\bar{\chi}_M$	χ_{calc}	Λ_{exp}	r_{exp}	$r_{théor}$	ρ_{London}
Biphényle.	I	106,0	75,8	30,2	2,00	1,95	1,868 (28) (30)
o-Diphénylbenzène. . .	II	150,4	111,7	38,7	2,56	2,90	2,73
m-Diphénylbenzène . .	III	155,5	111,7	43,8	2,90	2,90	2,74
p-Diphénylbenzène. . .	IV	156,0 (56)	111,7	44,3	2,93	2,90	2,729 (28) (30)
p-Diphénylbiphényle . .	V	205,0 (57)	147,6	57,4	3,80	3,85	3,5 9 (30)
Styrolène	VI	68,3	53,3	15,1	1,00	0,99	0,919 (28)
Phényl-1 butadiène-1.3 .	VII	82,6	66,5	16,1	1,07	1,05	0,903 (28)
Diphényl-1.1 éthylène. .	VIII	117,1	89,1	28,0	1,85	2,00	1,856 (28)
Stilbène	IX	114,0	89,1	24,9	1,65	1,97	1,794 (28)
Diphényl-1.4 butadiène-1.3	X	131,0	102,4	28,6	1,89	2,00	1,760 (28)
Diphényl-1.8 octatétraène-1.3.5.7. . . .	XI	163,5	129,0	34,5	2,28	2,10	1,71 (48)
Tétraphényléthylène . .	XII	212,5	160,9	51,6	3,42	3,92	3,581 (28)
Tétraphényl-1.1.4 4 butadiène-1.3	XIII	228	174,2	53,8	3,56		

1° Composés I à V.

Pour ces composés, en effet, la conjugaison diminue d'une façon appréciable la valeur de ρ_{London}, mais ceci est compensé en grande partie par l'augmentation de l'énergie de résonance, de telle sorte que le résultat final conduit à une exaltation approximativement proportionnelle au nombre n de noyaux benzéniques contenus dans la molécule. L'accord théorie-expérience est satisfaisant.

On notera que la question de la planéité de ces molécules a été très controversée ; il semble probable que ces molécules sont planes à l'état cristallin (45). Par contre, il est certain que l'orthodiphénylbenzène n'est pas plan (46). Il semble que, dans ce cas, la faible valeur de r_{exp}

provient en majeure partie d'un encombrement stérique produisant une dépréciation de la susceptibilité semblable à celle que M. Pascal a déjà observée dans les composés polyhalogénés (47).

2° Composés VI à XIII.

Une série particulièrement intéressante est celle des ω-ω'-diphényl polyènes (IX, X, XI). Une étude théorique faite par Mayot, Berthier et Pullman (48) montre que lorsque n augmente. ρ_{London}, qui est égal à 1,794 pour le stilbène, diminue et tend vers une limite $\rho_{London} = 1{,}71$ assez rapidement atteinte. Ces résultats ne peuvent donc pas expliquer les résultats expérimentaux montrant au contraire une augmentation continue de r_{exp} lorsque le nombre de doubles liaisons conjuguées augmente.

La correction apportée à la méthode de London conduit au contraire à des valeurs théoriques dont la variation est bien de même sens que la variation expérimentale (Les divergences théorie-expérience peuvent être attribuées au fait qu'il est peu légitime de considérer toutes les liaisons comme identiques).

Pour les autres composés, on observe un phénomène analogue lorsque la chaîne conjuguée s'accroît : dans le styrolène, les deux variations se compensent, d'où $r_{exp} \neq r_{théor} \neq 1$, dans le phénylbutadiène, la conjugaison produit un léger accroissement de la susceptibilité.

Il en est de même dans la série des tétraphénylpolyènes (XII, XIII). Les mesures faites par Muller et Dammerau (2) confirment ces résultats (ainsi que ceux relatifs aux diphénylpolyènes) pour les termes supérieurs.

On pourra remarquer néanmoins que les composés contenant le groupement α-α-diphényl éthylénique (VIII, XII et XIII) présentent une dépréciation systématique de r_{exp}. Ceci n'est pas étonnant, car ce groupement ne peut être plan, comme l'ont montré les études de Coates et Sutton (50) sur les moments dipolaires et celles de Jones (51) sur les spectres ultraviolets.

Hydrocarbures non benzénoïdes. — Dans ce paragraphe ont été groupés les résultats concernant un certain nombre de composés organiques présentant des liaisons conjuguées dont la disposition leur donne des caractéristiques physico-chimiques très particulières, parfois très différentes de celles des composés vraiment aromatiques.

Dérivés quinoniques (tableau IX). — Les calculs ont été effectués pour les quinodiméthanes plus ou moins hypothétiques, il est donc difficile de comparer ces résultats aux résultats expérimentaux obtenus sur les dérivés oxygénés (quinones) ou tétraphénylés correspondants.

On notera donc simplement que la théorie, comme l'expérience, montre que la présence d'un noyau quinonique conduit d'une façon générale à une exaltation très faible. C'est même une dépréciation

diamagnétique due à la conjugaison que l'on observe pour la benzoquinone. Il est intéressant de remarquer que Evans, de Heer et Gergely (33) ont tenté de calculer l'anisotropie de cette molécule par la méthode de London et qu'ils ont trouvé également pour une série de paramètres convenables affectés aux différents atomes et aux différentes liaisons une valeur négative pour ρ_{London}.

Un phénomène analogue se répercute sur la naphtoquinone-1.4 et l'anthraquinone : les résultats expérimentaux conduisent à des valeurs particulièrement faibles de r_{exp}.

TABLEAU IX

Composés	$\bar{\chi}_M$	χ_{calc}	Λ_{exp}	r_{exp}	ρ_{London}
Parabenzoquinodiméthane					0,265 (33)
Naphtoquinodiméthane					1,156 (28)
Anthraquinodiméthane					1,936 (28)
Tétraphénylparabenzoquinodiméthane	253,5	196,8	56,7	3,74	
Tétraphénylnaphtoquinodiméthane-1.4	280,9	219,4	61,5	4,07	
Tétraphénylanthraquinodiméthane	316,0	242,0	74	4,90	
Parabenzoquinone	34,4	39,4	— 5	— 0,33	< 0 (33)
Naphtoquinone-1.4	73,0	62,0	11,0	0,73	
Anthraquinone	113,0	84,6	28,4	1,86	
Bianthrone	218	165,7	52,3	3,46	

Dérivés fulvéniques (tableau X). — Dans cette série, le terme additionnel aura pour effet d'augmenter légèrement les valeurs théoriques,

TABLEAU X

Composés	$\bar{\chi}_M$	χ_{calc}	Λ_{exp}	r_{exp}	$r_{théor}$	ρ_{London}
Diméthylbenzofulvène	105,1	87,0	18,1	1,2	1,1 (1)	0,890 (1) (28)
Phénylbenzofulvène	130,5	98,4	32,1	2,12		
Styrylbenzofulvène	145,0	111,7	33,3	2,20		
Propyldibenzofulvène	147,5	119,3	28,2	1,87	1,94 (2)	1,700 (2) (28)
Phényldibenzofulvène	164,5	121,0	43,5	2,88		
Diphényldibenzofulvène	211,8	156,9	54,9	3,63		
Styryldibenzofulvène	180,5	134,3	46,2	3,06		
Dibiphénylèneéthylène	195,9	152,9	43,0	2,85	2,69	2,667 (28)
Dibiphénylènebutadiène	221,5	166,2	55,3	3,66		

(1) Valeurs calculées pour le benzofulvène.
(2) Valeurs calculées pour le dibenzofulvène.

ce qui tendra à améliorer l'accord (surtout pour le benzofulvène). Il faut noter par ailleurs que l'introduction du recouvrement augmente pour ces composés la valeur de ρ_{London} de 10 p. 100 environ.

On remarque que pour les dérivés du benzofulvène, comme pour ceux du dibenzofulvène, la substitution d'un groupement phényle a pour effet d'accroître r_{exp} d'une unité environ (ce qui est normal puisque $r_{exp} \# 1$ pour le styrolène . L'accroissement de la chaîne conjuguée (substitution d un groupement styryle) indique normalement une légère exaltation du diamagnétisme, en accord avec les résultats trouvés pour les diphénylpolyènes par exemple.

Dérivés heptafulvéniques (tableau XI). — Les dérivés pour lesquels la comparaison est possible montrent des divergences importantes entre théorie et expérience (en particulier en ce qui concerne le dibenzoheptafulvène et le tétrabenzoheptafulvalène). Ces divergences dépassent de beaucoup les écarts enregistrés dans les composés étudiés jusqu'ici.

Un tel désaccord entre théorie et expérience a déjà été remarqué par Bergmann, Pullman et coll. (52) au cours de l'étude des propriétés spectroscopiques de ces composés.

Il a été attribué par ces auteurs au fait que le cycle heptafuvénique n'est pas plan (on remarque d'ailleurs confirmant cette hypothèse que les résultats obtenus pour les dérivés du dibenzoheptafulvène donnent des résultats analogues aux dérivés de l'α-α-diphényléthylène correspondants).

(Dans le tableau XI, nous donnons uniquement la valeur de ρ_{London}, calculée en tenant compte du recouvrement ($\rho_{BBrooks}$). Il est certain que la correction proportionnelle aux énergies de résonance ne peut faire disparaître l'écart important avec les observations expérimentales).

TABLEAU XI

Composés	$\bar{\chi}_M$	χ_{calc}	Λ_{exp}	r_{exp}	ρ_{Brooks}
Dibenzoheptafulvène . . .	125,5	98,4	27,1	1,80	2,298 (43)
Dibenzocycloheptatriénone .	125,2	91,5	33,7	2,23	
Phényldibenzoheptafulvène .	174,0	134,3	39,7	2,63	
Tétrabenzol tafulvalène. .	229,2	179,5	49,7	3,29	0,884 (43)
Tétrabenzol valène mixte .	227,3	166,2	61,1	4,05	3,914 (43)

Composés divers (tableau XII). — AZULÈNE. — Le calcul de ρ_{London} effectué sur cette molécule par Berthier, Mayot et Pullman (28) montre que ce composé doit posséder une exaltation un peu supérieure à celle de son isomère, le naphtalène. La correction que nous apportons n'in-

firme en rien ces conclusions et c'est bien ce que vient confirmer le résultat expérimental.

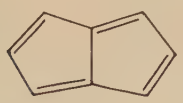
PENTALÈNE. — Ces derniers auteurs ont calculé pour le pentalène (I) $\rho_{London} = -2{,}778$. La conjugaison dans ce composé doit donc se traduire par une importante dépréciation du diamagnétisme.

Malheureusement ce composé n'a pas encore été synthétisé. Nous avons effectué la mesure de susceptibilité magnétique du diméthyldibenzopentalène (II avec $R = CH_3$) : elle conduit à un r_{exp} faible mais positif, alors que ρ_{London} est encore négatif. Dans ce cas particulier le deuxième terme de l'expression (23) (chap. III) ne constitue pas qu'une correction puisqu'elle fait passer la valeur théorique de $-0{,}750$ à $+0{,}30$, améliorant l'accord d'une façon très sensible (On peut remarquer que l'introduction du recouvrement fait passer ρ_{London} de $-0{,}750$ à $-0{,}463$ et tend donc encore à améliorer l'accord théorie-expérience).

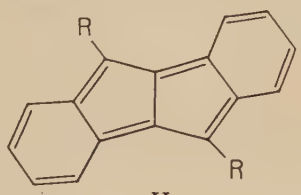
TABLEAU XII

Composés	$\bar{\chi}_M$	χ_{calc}	Λ_{exp}	r_{exp}	$r_{théor}$	ρ_{London}
Azulène	98,5	62,5	36,0	2,38	2,10	2,256 (28)
Acenaphtylène	111,6	71,8	39,8	2,63	3,75	4,267 (38)
Fluoranthène	138,0	94,4	43,6	2,88	2,97	2,866 (29)
Pentalène						— 2,778 (28)
Diméthyldibenzopentalène	132,4	118,9	13,1	0,87	0,30	— 0,750 (1) (29)
Diphényldibenzopentalène	210	166,2	43,8	2,90		

(1) Valeur calculée pour le dibenzopentalène.



I



II

La mesure sur le diphényldibenzopentalène (II avec $R = -C_6H_5$) confirme la mesure sur le composé précédent puisque son r_{exp} est supérieur de deux unités à celui de ce dernier.

FLUORANTHÈNE ET ACÉNAPHTYLÈNE. — L'étude des spectres d'absorption et des moments dipolaires (53) de ces deux composés a montré que la conjugaison avec le cycle naphtalénique était très réduite. C'est bien ce

que confirme le désaccord important entre r_{exp} et $r_{théor}$ pour l'acénaphtylène.

Pour le fluoranthène, l'accord apparent provient du fait que le $r_{théor}$ que l'on peut calculer dans l'hypothèse d'une inhibition complète de conjugaison est peu différent de celui donné tableau XII.

Conclusion. — Ces quelques comparaisons entre résultats théoriques et expérimentaux montrent que la théorie de London, dans son approximation habituelle, permet de rendre compte dans une certaine mesure des exaltations de susceptibilités expérimentales. le perfectionnement introduit ne constituant le plus souvent qu'une correction de l'ordre de 5 p. 100 à 10 p. 100.

On constate néanmoins que dans les différentes séries étudiées, cette correction améliore sensiblement l'accord théorie-expérience et qu'elle est indispensable pour expliquer le comportement magnétique des chaînes conjuguées acycliques (butadiène, dyphénylpolyènes) et des dérivés du pentalène.

Ces résultats constituent donc une confirmation expérimentale de l'existence d'un terme proportionnel aux énergies de résonance dans l'expression théorique de l'exaltation diamagnétique des hydrocarbures conjugués.

CONCLUSION

La description simple des propriétés magnétiques des molécules aromatiques communément admise était la suivante : une telle molécule peut être considérée comme formée d'un système d'atomes à symétrie sphérique responsables de la totalité des susceptibilités K_1 et K_2 dans le plan moléculaire, auquel s'ajoute un système d'électrons « mobiles » ne pouvant apporter de contribution qu'à la susceptibilité K_3 normale à ce plan.

Cette étude montre que cette conception, qui était à la base des « méthodes semi-expérimentales » de détermination de l'anisotropie magnétique et des comparaisons entre les anisotropies expérimentales et théoriques, était incorrecte.

En effet :

1°) La présence de ces électrons mobiles crée une dépréciation importante de susceptibilité K_1 et K_2, comme le montre une « méthode semi-expérimentale » légèrement différente de celles qui avaient été proposées jusqu'ici.

Une telle dépréciation peut trouver une interprétation théorique qualitative dans la présence d'un terme paramagnétique indépendant de la température dans l'expression de ces susceptibilités.

2°) Si l'on tient compte de certains facteurs qui avaient été négligés par London, la théorie permet de prévoir, en plus de l'exaltation suivant K_3 calculée par cet auteur, des exaltations diamagnétiques supplémentaires suivant les trois susceptibilités principales K_1, K_2 et K_3.

L'effet de ces exaltations est d'augmenter la susceptibilité moyenne d'une molécule conjuguée, mais au contraire de diminuer son anisotropie.

Une confirmation expérimentale de ces résultats est fournie :

a) par l'étude des susceptibilités principales de l'anthracène et du phénanthrène ;

b) par la comparaison des résultats de mesures de susceptibilités moyennes effectuées sur un grand nombre de molécules organiques conjuguées avec les résultats théoriques. Dans ce dernier cas, nous montrons que l'introduction de ces termes correctifs améliore l'accord de façon très sensible et qu'elle est indispensable pour expliquer les exaltations diamagnétiques observées pour certains composés (polyènes, acides carboxyliques, dérivés du pentalène).

(Laboratoire de Chimie générale, Sorbonne, Paris).

BIBLIOGRAPHIE

1. N. Lumbroso et H. François. — *C. R. Ac. Sc.*, 1953, **236**, 2308.
N. Lumbroso. — *Thèse Paris*, 1955.
2. E. Müller et I. Dammerau. — *Ber. chem. Gesells.*, 1937, **70** B, 2561.
3. Mc Donnel, R. C. Pink et A. R. Ubbelohde. — *Trans. Farad. Soc. London*, 1950, **46**, 156.
4. B. Cabrera et H. Fahlenbach. — *Ann. Soc. Esp. Fis. Quim.*, 1934, **32**, 543.
5. P. Pascal. — *Ann. de Phys. et Chim.*, 1910, **19**, 5; 1912, **25**, 289; 1913, **29**, 218.
6. A. Pacault. — *Thèse Paris*, 1946 ; *Ann. de Chim.*, 1946 [12], **1**, 527,
7. A. Pacault. — *Bull. Soc. Chim.*, 1949, **16**, D 371.
8. H. Shiba et G. Hazato. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1949, **22**, 92.
9. S. Broersma. — *Thèse La Haye*, 1947.
10. W. R. Angus et W. H. Hill. — *Trans. Farad. Soc.*, 1943, **39**, 185.
11. S. S. Bhatnagar, R. N. Mathur et M. B. Nevgi. — *Zeit. Physik*, 1931, **69**, 373.
12. A. Pacault, N. Lumbroso et J. Hoarau. — *Cahiers de Physique*, 1953, **43**, 54.
13. K. S. Krishnan, B. C. Guha et S. Banerjee. — *Trans. Roy. Soc. London*, 1933, A **231**, 235.
K. S. Krishnan et S. Banerjee. — *Trans. Roy. Soc. London*, 1935. A **234**, 265.

14. K. Lonsdale et K. S. Krishnan. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1936, A **156**, 597.
15. K. Lonsdale. — *J. Chem. Soc.*, 1938, 364.
16. K. Lonsdale. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1941, A **177**, 272.
17. K. Lonsdale, J. M. Robertson et I. Woodward. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1941, A **178**, 43.
18. J. H. Van Vleck. — *The theory of electric and magnetic susceptibilities*, Oxford University Press, 1932.
19. P. Langevin. — *Ann. de Phys. et Chim.*, 1905, **5**, 70.
20. E. Hückel. — *Zeit. Physik*, 1933, **83**, 632.
21. A. R. Ubbelohde. — *Nature*, 1933, **132**, 1002.
22. L. Pauling. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **4**, 673.
23. F. London. — *J. de Phys. et le Radium*, 1937, **8**, 397.
24. F. London. — *C. R. Ac. Sc.*, 1937, **205**, 28.
25. H. Brooks. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 939.
26 H. Brooks. — *J. Chem. Phys.*, 1941, **9**, 463.
27. M. Mayot, G. Berthier et B. Pullman. — *J. de Phys. et le Radium*, 1951, **12**, 652.
28. G. Berthier, M. Mayot et B. Pullman. — *J. de Phys. et le Radium*, 1951, **12**, 717.
29. G. Berthier, M. Mayot, A. Pullman et B. Pullman. — *J. de Phys. et le Radium*, 1952, **13**, 15.
30. R. Mc Weeny. — *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64**, 261.
31. R. Mc Weeny. — *Proc. Phys. Soc.*, 1951, **64**, 921.
32. R. Mc Weeny. — *Proc. Phys. Soc.*, 1952, **65**, 839.
33. M. G. Evans, J. de Heer et J. Gergely. — *Proc. Phys. Soc.*, 1949, **62**, 505.
34. Th. Neugebauer. — *Zeit. Physik*, 1940, **115**, 678.
35. K. Lonsdale. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1939, A **171**, 541.
36. R. S. Mulliken, C. A. Rieke, D. Orloff et H. Orloff. — *J. Chem. Phys.*, 1949, **17**, 1248.
37. C. A. Coulson. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1939, A **169**, 413.
38. A. Pullman et B. Pullman. — *Les théories électroniques de la Chimie organique*, Masson éditeur, Paris, 1952.
39. S. Fujii et S. Shida. — *Bull. Chem. Soc. Japan*, 1951, **24**, 242.
40. S. Seely. — *Phys. Rev.*, 1936. **49**, 812.
41. A. Pacault, A. Vankerckhoven, J. Hoarau et J. Joussot-Dubien. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 470.
42. C. A. Coulson et G. S. Rushbrooke. — *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 1940, **36**, 193.
43. E. D. Bergmann, J. Hoarau, A. Pacault, A. Pullman et B. Pullman. — *J. Chim. Phys.*, 1952, **49**, 474.
44. H. Akamatu, H. Inokuchi et T. Handa. — *Nature*, 1951, **168**, 520.
45. E. Merkel et C. Wiegand. — *Naturforsch.*, 1948, **3b**, 93.
46. C. J. B. Clews et K. Lonsdale. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1937, A **161**, 493.
47. P. Pascal. — *C. R. Ac. Sc.*, 1943, **217**, 658.
48. M. Mayot, G. Berthier et B. Pullman. *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 176.

49 J. Farquharson et M. V. C. Sastri. — *Trans. Farad. Soc.*, 1937, **33**, 1472.
50 G. E. Coates et L. E. Sutton. — *J. Chem. Soc.*, 1942, 565.
51. R. N Jones. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1943, **65**, 1818.
52 E. D. Bergmann, E. Fischer, D. Ginsburg, Y. Hirshberg, D. Lavie, M. Mayot, A. Pullman et B. Pullman. — *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 684.
53 A. Pullman, B. Pullman, E. D. Bergmann, G. Berthier, E. Fischer, Y. Hirschberg et Y. Pontis. — *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 359.
54. R. Pauncz et F. Berencz. — *Acta Chim. Acad. Sc. Hung.*, 1952, **2**, 375.
55. R. Pauncz et F. Berencz. — *Acta Phys. Acad. Sc. Hung.*, 1952, **2**, 183.
56. E. Müller et H. Pfanz. — *Ber. Chem. Gesells.*, 1941, **74** B, 1051.
57. E. Müller et H. Pfanz. — *Ber. Chem. Gesells.*, 1941, **74** B, 1075.
58 A. E. Oxley. — *Trans. Farad. Soc. London*, 1914, A **214**, 109.
59 K. Lonsdale. — *Proc. Roy. Soc. London*, 1937, A **159**, 149.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES SOLUTIONS CONCENTRÉES DE NON-ÉLECTROLYTES (*)

Par David BONO

CHAPITRE PREMIER

La solution parfaite et la loi de Raoult.

La conception de la solution parfaite (2) offre des avantages comparables à ceux fournis par le concept de gaz parfait (1). Ainsi, les lois de la solution parfaite permettent une description approchée du comportement des solutions entre certaines limites. Dans le cas des gaz, on attribue les écarts aux lois des gaz parfaits d'une part, à des causes chimiques, formation de nouvelles espèces moléculaires, d'autre part, aux effets des volumes moléculaires et des forces moléculaires non spécifiques. Ainsi, aux températures élevées, l'iode présente l'équilibre :

$$I_2 = 2I.$$

Les forces chimiques, c'est-à-dire celles qui s'exercent entre atomes d'iode, sont alors responsables de la plus grande part des écarts aux lois du gaz parfait. Tandis que les écarts à l'idéalité de la vapeur d'iode au voisinage de son point de saturation, bien plus faibles alors, s'expliqueraient par l'action des forces non spécifiques entre les molécules d'iode. On les considère comme forces physiques et les appelle forces de Van der Waals, puisqu'elles servent de base à l'équation de Van der Waals.

Cependant, dans les solutions liquides, l'effet des forces de Van der Waals peut être aussi grand que l'effet chimique, et ceci se comprend bien par suite de la proximité des molécules dans l'état liquide. Ce serait donc une erreur que d'attribuer toutes les déviations aux lois des solutions idéales aux effets chimiques, association, dissociation,

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 16 mars 1955.

Ann. de Chim., 13e série, t. 1 (Juillet-Août 1956).

solvatation, comme cela a souvent été fait, et de négliger complètement les effets de Van der Waals. Quand deux liquides démixtent, il est facile de prouver par exemple que l'association seule ne permet pas d'expliquer cet écart à l'idéalité. En effet, si le mélange était considéré comme idéal en ses complexes existant réellement en solution, l'activité pour chacun d'eux et donc la composition dans ce cas, devrait être la même dans les deux phases en équilibre et celles-ci seraient identiques. Ceci résulte du fait qu'un mélange idéal de deux, ou plusieurs liquides, ne saurait présenter de séparation en deux phases liquides distinctes.

Il existe de nombreuses paires d'espèces moléculaires aux forces attractives si semblables que leurs liquides se mélangent avec peu ou pas d'effet thermique. Nous qualifierons ces solutions d'athermiques. Une molécule individuelle de chacune des espèces, pour s'échapper de son propre liquide pur nécessite la même énergie cinétique que pour s'échapper d'une telle solution. Le nombre de molécules qui s'échappent ainsi dépend en quelque sorte de la configuration du mélange, laquelle est influencée par les dimensions relatives et les formes des molécules des constituants. C'est une question d'entropie. On démontre que pour de telles solutions :

$$p_1 = p_1^0 x_1 \qquad \text{et} \qquad p_2 = p_0^2 r_2,$$

relations où p_i est la pression partielle du constituant i, p_i^0 la pression de vapeur du constituant i pur, et enfin x_i sa fraction molaire.

Miscibilité des liquides. — Quand deux liquides sont suffisamment semblables pour obéir à la loi de Raoult, il est évident qu'ils doivent être miscibles en toutes proportions ; la séparation en deux phases liquides ne survient que quand les forces internes sont suffisamment différentes. Si deux liquides obéissant à la loi de Raoult formaient deux couches distinctes, à l'équilibre, la pression partielle de vapeur de chaque constituant devrait être la même dans chaque phase, sinon, le constituant passerait d'une phase dans l'autre jusqu'à ce qu'il en soit ainsi ; puisque les pressions de vapeur sont égales, les fractions molaires le sont aussi, et les phases sont identiques (3).

Objet du travail. — D'une manière générale, le but de notre travail est l'étude de diverses possibilités d'aborder le comportement des solutions concentrées de non-électrolytes et en particulier grâce à la contribution de la thermodynamique phénoménologique, puis l'étude de la part remarquable prise par la thermodynamique statistique dans notre connaissance actuelle des mélanges de liquides.

CHAPITRE II

Solutions réelles et résolution de l'équation de solubilité.

Des mesures de tension de vapeur des solutions binaires montrent qu'on peut les classer en deux types, présentant respectivement des déviations positives et négatives à la loi de Raoult. La fugacité d'une substance dissoute a été introduite par Lewis (4) comme la mesure d'une tendance à l'échappement. Dans deux états A et B, la fugacité est liée à l'énergie libre F par l'équation :

$$F_B - F_A = RT \text{ Log } (f_B/f_A). \qquad (2.1)$$

La fugacité peut être remplacée par la pression gazeuse quand celle-ci obéit aux lois du gaz parfait dans les limites de la précision voulue. Si l'équation d'état de la substance est parfaitement connue, la fugacité f l'est aussi.

L'activité a d'une substance dans une solution donnée est le rapport de sa fugacité dans cette solution et de sa fugacité dans un état standard arbitraire. Prenant le corps pur à l'état liquide comme état standard, on aura :

$$a_1 = f_1/f_0. \qquad (2.2)$$

Le coefficient d'activité est le rapport :

$$\gamma_1 = a_1/x_1. \qquad (2.3)$$

En combinant les équations (2.1) et (2.2), on obtient :

$$\Delta\bar{F}_1 = RT \text{ Log } a_1. \qquad (2.4)$$

En assimilant la vapeur à un gaz parfait :

$$\Delta\bar{F}_1 = RT \text{ Log } (p_1/p_1^0). \qquad (2.5)$$

Résolution de l'équation de solubilité. — Considérons un mélange liquide contenant n_1 molécules du constituant I et n_2 molécules du constituant II. La forme analytique la plus simple pour l'activité, en supposant les volumes moléculaires égaux, est :

$$a = x \exp [B(1-x)^2]. \qquad (2.6)$$

Toute autre forme analytique de l'activité est évidemment susceptible de recevoir la solution qui va suivre. On se rend compte de la démixtion quand la dérivée da/dx peut s'annuler, c'est-à-dire pour certaines

valeurs de B. La courbe représentative de la fonction $a = a(x)$ présente alors un maximum et un minimum rappelant l'allure des isothermes de Van der Waals. La dérivée s'annule pour B supérieur à 2 dans le cas actuel. A une même valeur de l'activité correspondent deux valeurs de la composition, ce qui traduit l'existence de deux couches non miscibles en état d'équilibre puisque l'activité de l'un quelconque des constituants y est la même. En réalité donc, il faut remplacer la zone du maximum et du minimum, et du point d'inflexion, par un palier horizontal. Une troisième valeur de la composition, intermédiaire entre les valeurs réelles, ne correspond à aucun équilibre.

Résolution graphique. — Il existe un certain nombre de méthodes graphiques de résolution de l'équation de solubilité. Citons celles de Gibbs (6), Seltz (7), Scatchard (8). Elles présentent toutes l'inconvénient d'être longues (fig. 1).

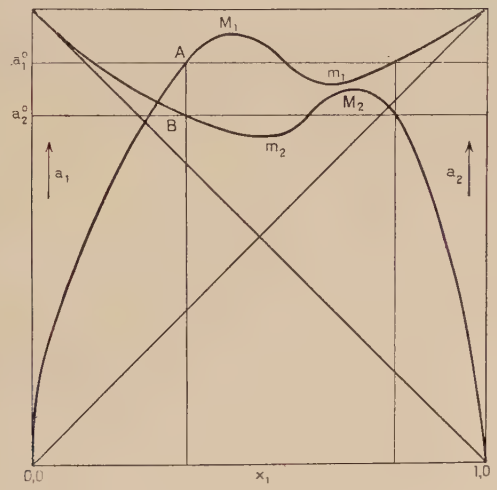


Fig. 1. — Résolution graphique de l'équation de solubilité.

Méthode proposée. — Nous avons pensé à résoudre graphiquement l'équation de solubilité par itération graphique, et ceci sans faire appel à aucun diagramme supplémentaire, en utilisant uniquement celui des activités-compositions. Désignons par M_1 et m_1 puis par M_2 et m_2 les maxima et les minima sur les courbes qui représentent les variations des fonctions $a_1(x_1)$ et $a_2(x_2)$. Il est certain que l'ordonnée a_1^0 du palier est comprise entre m_1 et M_1. De même celle a_2^0 est comprise entre m_2 et M_2. Ainsi, considérant les ordonnées successives :

$$a(M_1); \quad a(M_2); \quad a(m_1); \quad a(m_2)$$

on encadre x_1 et x'_1 respectivement entre deux valeurs, définissant deux régions. Par projections successives (fig. 1) nous allons réduire ces régions jusqu'à les ramener à deux points. Nous partons, par exemple, du point m_1, ce qui est le plus commode *a priori* par simple examen de la figure. Soit A l'intersection de l'horizontale $a(m_1)$ avec la courbe des a_1 et B le point sur la courbe des a_2 qui a même abscisse que A. Soit $a_2(B)$ l'ordonnée de B. Nous disons que le palier se placera certainement entre $a_2(B)$ et $a_2(m_2)$. Nous continuons à décrire ces trajets rectangulaires qui limitent par projections successives la région des abscisses x_1 et x'_1 cherchées. On tombe finalement sur deux points. On voit qu'il existe divers trajets pour y parvenir, suivant qu'on part de M_1, M_2, m_1, m_2. Ces trajets peuvent avoir des parties communes. Ayant à notre disposition les courbes des activités relatives à diverses températures, nous en déduisons chaque fois les abscisses conjuguées. Ce qui donne la courbe de démixtion pour les deux constituants du mélange. Il semble bien que la méthode que nous avons proposée est aussi précise que les précédentes, sur une échelle de graphique bien appropriée. De plus, elle est infiniment plus rapide, et bien que très précise, elle est d'une réalisation simple et commode, convenant parfaitement à des déterminations nombreuses (9).

CHAPITRE III

Les solutions régulières.

Faisant suite aux travaux de Van Laar (10), puis de Dolezalek (11), de Lorenz (12), de Hildebrand (13) et de Heitler (14), Scatchard (15) aboutit finalement à l'équation :

$$\Delta F_1^M = RT \operatorname{Log} a_1 = RT \operatorname{Log} x_1 + V_1 \varphi_2^2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \qquad (3.1)$$

avec :

$$\delta = E^v/V = a^{1/2}/V. \qquad (3.2)$$

φ, fraction de volume ; V volume moléculaire, Ev énergie de vaporisation.

Les hypothèses qui ont servi à dériver une telle équation de solubilité résident dans la simplification des termes répulsifs, le fait de négliger la différence entre moyenne arithmétique et géométrique, l'hypothèse que les molécules sont sphériques, monoatomiques, non polaires. Néanmoins, elle n'est pas loin d'être applicable aux molécules polyatomiques et même modérément polaires. Tel est le cas des solutions de tétrachlorure de carbone et de tétrachlorure de silicium, étudiées expérimentalement par Vold (16).

Extension des limites d'applicabilité : utilisation des fractions de volume effectif. — Dans certains cas, où les formes des molécules des constituants sont radicalement différentes, un meilleur accord entre l'expérience et la théorie s'obtient en remplaçant les volumes V par des paramètres empiriques q qu'on pourrait appeler « volumes effectifs ».

Nous nous sommes demandé s'il n'était pas possible de généraliser davantage l'emploi de la formule des solutions régulières et en particulier si l'on pouvait étendre le sens du paramètre énergétique :

$$D^2 = (\delta_1 - \delta_2)^2.$$

Utilisation d'un paramètre généralisé. Solutions quasi régulières. — L'introduction d'un paramètre calculable d'après les données expérimentales donne aux formules une plus grande souplesse. Aussi avons-nous conféré au paramètre D un sens purement empirique. Considérons le cas d'une miscibilité partielle. Cherchons à déterminer un paramètre $D_2' = (\delta_1' - \delta_2')^2$, indépendant de la composition, mais pouvant varier avec la température, connaissant à une température donnée la solubilité mutuelle. A l'équilibre, avec les notations habituelles, on aura :

$$\text{Log } a_1 = \text{Log } x_1 + V_1\varphi_2^2(\delta_1' - \delta_2')^2/RT \qquad (3.3)$$

$$\text{Log } a_1 = \text{Log } x_1' + V_1\varphi_2'^2(\delta_1 - \delta_2')^2/RT \qquad (3.4)$$

chaque équation est relative à chaque phase liquide ; l'activité a_1 du constituant I, par exemple, reste la même dans les deux phases puisqu'à la démixtion celles-ci sont en équilibre. Soustrayant les équations (3.3) et (3.4) membre à membre, on obtient :

$$(\delta_1 - \delta_2')^2/R = (T \log x_1/x_1')/V_1(\varphi_2'^2 - \varphi_2^2). \qquad (3.5)$$

On désigne par φ' la valeur de φ où l'on fait $x = x'$.

Examinons les conditions qu'impose le point critique de solubilité supérieur. On a simultanément :

$$da/dx = 0 \qquad d^2a/dx^2 = 0.$$

L'équation généralisée de solubilité (3.5) conduit aux relations suivantes qui déterminent exactement le point critique considéré par la température et la composition correspondante :

$$RT_c = 2x_1x_2V^2V_2^2(\delta_1 - \delta_2)^2/(x_1V_1 + x_2V_2)^3 \qquad (3.6)$$

$$x_1 = 1 - x_2 = \{ (V_1^2 + V_2^2 - V_1V_2)^{1/2} - V_1 \}/(V_2 - V_1). \qquad (3.7)$$

Nous avons constaté l'existence de systèmes binaires qui, tout en n'étant pas réguliers au sens théorique, possèdent un point de dissolution

supérieur tel que les compositions x_1 et x_2 vérifient bien la relation (3.7) qui est applicable aux systèmes réguliers. Cette relation reste inchangée quelle que soit la valeur de D'^2 pourvu qu'elle ne varie pas avec la composition (18). Nous considérerons donc les systèmes pour lesquels l'équation (3.7) est valable. Nous en avons reconnu en faisant une bibliographie systématique sur un grand nombre de mélanges binaires de liquides non complètement miscibles. Les écarts peuvent varier sur x de 0 à 3 ou même 5 p. 100, qu'on serait autorisé à admettre la concordance entre les valeurs expérimentale et théorique calculée. Il faut bien convenir, en effet, que c'est seulement la température critique de dissolution qui est bien connue dans la plupart des cas. Les compositions critiques, au contraire, sont connues avec une imprécision notable. La règle des diamètres rectilignes permet très souvent de bien les situer.

Nous calculons le paramètre D'^2/R, soit à l'aide de la relation (3.6), soit à l'aide de (3.5) quand la température critique n'est pas directement accessible. Posons alors, à une même température :

$$\delta'_1 = K\delta_1 \qquad \delta'_2 = K\delta_2. \tag{3.8}$$

Dans ces conditions K est une constante qui peut varier quand on passe d'un système binaire à un autre ayant par exemple un constituant commun. Nous supposerons que le paramètre δ' peut varier avec la température et que ses variations sont les mêmes que celles du δ théorique, c'est-à-dire que K est indépendant de la température (17) Nous obtenons ainsi :

$$\delta'_1 = K\delta_0^1 \exp\,[-1{,}25\alpha_1(T - T_0)]$$
$$\delta'_2 = K\delta_0^2 \exp\,[-1{,}25\alpha_2(T - T_0)],$$

δ_0^i est δ_i théorique pour $T = T_0$ et α est le coefficient de dilatation thermique du liquide supposé non associé. Ces relations montrent que δ' diminue avec la température, ce qui peut être une cause à la réduction des écarts par rapport aux solutions parfaites. Il est également possible de remplacer V_1 et V_2 par les valeurs correspondant à chaque température considérée.

Résultats. — Dans le tableau suivant nous avons groupé les résultats de tous nos calculs. Les colonnes indiquent successivement les composants du mélange considéré, la température critique de dissolution supérieure s'il s'agit d'un système à démixtion, la composition critique calculée et celle trouvée par l'expérience, et enfin les références bibliographiques.

ETUDE DE SYSTÈMES PARTICULIERS

Composants I et II	T.C.S.	P. 100 du II calculé	Mesuré	Référence
Eau-phénol	66,5°C	38,7	36,2	(19)
Eau-ortho-crésol	162,8	38	40,6	(20)
Eau-méta-crésol	147	37,3	38	(20)
Eau-para-crésol	143,5	37,4	35,1	(20)
Sulfure de carbone-nitrométhane	63,5	52,8	55	(21)
Sulfure de carbone-acétonitrile	51,5	39,8	37,5	(21)
Alcool isoamylique-glycérine	74,2	67,1	68	(22)
Aldéhyde salycilique-glycérine	176,6	46,5	42	(22)
Pentène$_1$-para-toluidine	14,5	49	49,4	(23)
Isosulfocyanure d'allyle-acide formique	39,8	59,6	60,2	(21)
Sulfure de carbone-anhydride acétique.	29,8	40,8	36,2	(24)
Sulfure de carbone-acétone	— 42,5	37	42	(23)
Nitrobenzène-acétonitrile				(21)
Nitrobenzène-isosulfocyanure d'allyle.				(21)

Extension aux séries homologues. — Dans l'ensemble des systèmes considérés nous avons trouvé un accord satisfaisant entre les données expérimentales et les valeurs calculées. Nous avons pensé qu'en remplaçant le phénol, par exemple, par les crésols ou les xylénols, la théorie continuerait à être vérifiée. Effectivement, nous avons refait les calculs, ainsi d'ailleurs que dans diverses séries où cette constatation se retrouve d'une manière générale.

Définition des systèmes quasi-réguliers. — Nous venons de définir, à l'aide de nos hypothèses, des systèmes qui semblent former un groupe bien défini. Une bibliographie, faite sur un grand nombre de systèmes binaires très variés, tant homogènes qu'à démixtion, nous a montré l'existence de ces systèmes. Nous les appellerons quasi réguliers pour rappeler que la forme des équations des systèmes réguliers convient à leur représentation. D'une manière générale, c'est pour des systèmes faisant intervenir des liquides de volumes moléculaires du même ordre de grandeur que la formule est le mieux vérifiée. Ceci est conforme à la théorie des solutions régulières mais nous avons rencontré certains systèmes, comme par exemple ceux formés par l'eau avec le phénol lui-même ou ses dérivés méthylés, qui présentent des volumes moléculaires très différents. Il semble que les polarités doivent être comparables. Tandis que les séries données par les carbures parfaitement symétriques comme le cyclohexane avec des liquides polaires comme les alcools ne donnent pas des systèmes quasi réguliers, l'eau en donne avec les phénols.

Conclusions. — A l'aide d'une seule donnée expérimentale, nous avons montré la possibilité de prévoir rapidement les courbes de démixtion correspondantes. Pour les systèmes ne présentant pas de démixtion, il est possible de déterminer par exemple la courbe d'équilibre liquide-vapeur isotherme, à l'aide d'une seule donnée expérimentale.

— Un type particulier de mélanges non idéaux, que nous avons appelés quasi réguliers a été ainsi défini. Ces systèmes englobent comme cas particulier les systèmes réguliers de Hildebrand.

— L'intérêt d'une telle extension de la théorie réside dans la possibilité de représenter, au moins d'une manière semi-quantitative, le comportement thermodynamique d'un grand nombre de systèmes. La formule proposée peut donc être d'une grande utilité.

CHAPITRE IV

Les solutions associées.

Dans la seconde partie de notre travail nous avons entrepris l'étude de la structure de certaines solutions associées. L'introduction de la thermodynamique statistique à l'étude des solutions peut être considérée comme le progrès le plus marquant dans ce domaine. On peut dire, en effet, que c'est notre connaissance de l'état liquide de la matière qui régit celle des solutions de liquides. Tout modèle de liquide pur conduit à un modèle particulier de solution. Dans les solutions faisant intervenir des constituants associés, la plus grande part des écarts à la loi de Raoult peut être mise sur le compte de l'association. Si nous considérons simplement des solutions de composés hydroxylés dans un solvant inerte, nous pouvons dire que les anomalies de leurs propriétés thermodynamiques sont dues essentiellement à l'existence de complexes intermoléculaires formés par l'association de deux ou plusieurs molécules grâce à des liaisons hydrogènes L'étude spectroscopique dans le proche infra-rouge de toute une série de solutions a confirmé l'existence de tels complexes (25 à 30). Nous citerons d'abord quelques résultats essentiels relatifs aux propriétés thermodynamiques des solutions associées, tels qu'ils sont exposés par I. Prigogine et ses collaborateurs dans un récent et remarquable article (27).

Propriétés thermodynamiques et principe de microréversibilité. — Considérons un système binaire dont le constituant A s'associe en complexes en équilibre chimique entre eux. Par « complexe » nous entendons un agrégat moléculaire comportant un nombre défini de monomolécules, qui est considéré, par ailleurs, comme une nouvelle

espèce moléculaire présente dans la solution. D'un point de vue moléculaire nous pouvons considérer le mélange comme formé de monomolécules A_1, de complexes A_γ et de molécules B. En considérant la solution en équilibre avec sa vapeur et les deux processus élémentaires inverses :

a) Evaporation d'une molécule de solvant B et condensation d'une molécule monomère A_1 de la phase vapeur.

b) Evaporation d'une molécule monomère A_1 et condensation d'une molécule de solvant B de la phase vapeur, on démontre que :

$$f_A/f_B = C_{A1}/C_A = \alpha \qquad (4\ 1)$$

relation où :

C_A est la concentration macroscopique de A en moles par litre, C_{A1} la concentration des monomolécules de A, f_A et f_B les coefficients d'activité thermodynamique des constituants A et B. On peut déterminer α spectroscopiquement à partir de l'intensité d'absorption de la bande de vibration monomoléculaire dans le proche infra-rouge, et le rapport f_A/f_B s'obtient à partir de mesures thermodynamiques. La relation (4.1) présente donc un grand intérêt du point de vue de la théorie de l'association. Elle offre un moyen de vérifier la cohérence de cette théorie qui n'introduise aucun mode particulier d'association ni aucun paramètre dont la constance constituerait l'unique critère de validité. Ici, les seules hypothèses sont :

a) Existence de complexes.

b) Equilibre entre ces complexes.

c) Equivalence entre une molécule de solvant et une molécule de monomère.

Modèle statistique de la solution idéale associée. — Le modèle statistique le plus simple, et qui a, en fait, été utilisé implicitement dans les travaux classiques relatifs aux propriétés thermodynamiques des solutions associées conduit aux coefficients d'activité suivants :

$$\left.\begin{aligned} f_A &= \alpha/[(x_A/\chi) + x_B] \\ f_B &= 1/[(x_A/\chi) + x_B] \end{aligned}\right\} \qquad (4.2)$$

où χ est le degré moyen d'association défini par :

$$\chi = \sum_\gamma \gamma C_{A_\gamma} \Big/ \sum_\gamma C_{A_\gamma}. \qquad (4.3)$$

En divisant membre à membre les relations (4.2) nous retrouvons bien la formule (4.1) mais la considération d'un modèle statistique particulier nous permet, en outre, d'exprimer chaque coefficient d'activité à l'aide de α et de χ.

CHAPITRE V

La pureté des corps et les critères de pureté.

Étude de la série phénolique : phénol, crésols, xylénols. — Il existe six xylénols, ou diméthylphénols, que l'on nomme :

1.2.3 1.2.4 1.2.5 1.2.6 1.3.4 1.3.5

le carbone portant l'hydroxyle est numéroté en premier. Nous avons à notre disposition des produits purissimes « Merck ». Aussi nous sommes nous demandé s'il n'était pas possible d'étendre à cette série des dérivés diméthylés du phénol les mêmes critères de pureté que ceux utilisés pour les dérivés monométhylés, les trois crésols (31). Nous avons déterminé ainsi les vitesses maxima de cristallisation linéaire, qui n'étaient pas connues. Nous avons trouvé par cette technique que certains d'entre eux présentaient un polymorphisme remarquable que nous avons essayé de préciser en faisant appel à d'autres techniques, notamment la calorimétrie différentielle, et l'analyse dilatométrique.

Généralités sur la vitesse de cristallisation. — Si l'on réussit à maintenir un liquide organique en surfusion et qu'on l'ensemence en germes solides à une température bien déterminée, on constate que la cristallisation, si elle est faite dans un tube capillaire de 1 à 7 mm de diamètre intérieur, avance linéairement avec une certaine vitesse. Pour les faibles surfusions, cette vitesse est d'abord très faible : elle est proportionnelle aux gradients de température dans ce domaine. Puis elle augmente rapidement et se maintient à une valeur maxima, indépendante de la température, dans un domaine plus ou moins grand de températures. Enfin, elle diminue. Cette vitesse maxima est une véritable constante physicochimique, au même titre que le point de fusion, la température d'ébullition, etc... Il est donc naturel de la considérer comme un critère de pureté en chimie organique (32).

Appareils et méthode. — L'appareillage comprend un thermostat au 1/100 de degré centigrade, deux chronomètres de précision au 1/10 de seconde, et des tubes capillaires calibrés. Le tube capillaire séjourne dans le thermostat, et quand la substance a pris la température du bain, on introduit un germe de la substance pulvérisée à l'aide de fines pinces métalliques. Des mesures de la vitesse de cristallisation, faites de place en place dans un tube capillaire, font apparaître une

belle constance et c'est cette régularité qui sert de critère d'homogénéité.

Facteurs influençant la vitesse de cristallisation : Impuretés. — L'influence des impuretés a fait l'objet des travaux de Dreyer (33), Hasselblatt (34), Padoa (35), Walton et Braun (36). Michel (32) démontre que la vitesse de cristallisation augmente avec la pureté. Dans le cas de l'aniline, cette augmentation est encore sensible alors que le point de congélation et le point d'ébullition ne varient plus. Il conclut que la vitesse de cristallisation peut être prise comme critère de pureté pour les corps présentant une surfusion assez importante pour permettre la mesure de leur vitesse maxima de cristallisation.

Influence du diamètre intérieur des tubes expérimentaux. — Nous avons effectué une série d'expériences avec le xylénol 1.3.5 et nous sommes arrivé à la conclusion suivante : plus le diamètre est petit, plus la vitesse de cristallisation est élevée. Mais la vitesse de cristallisation maxima n'est pas influencée par le diamètre intérieur des tubes, aux erreurs d'expériences près.

Influence de l'épaisseur des parois. — Nos observations ont porté sur le xylénol 1.2.6 à l'état de pureté poussée et nous ont permis d'aboutir aux conclusions suivantes. Les parois épaisses semblent déplacer le maximum de la vitesse de cristallisation vers les basses températures du liquide surfondu, ce qui peut rendre difficile l'observation du maximum de la vitesse de cristallisation. C'est seulement avec des tubes à parois minces qu'on est assuré de maintenir la température du liquide surfondu constante et égale à celle du bain thermostatique. La chaleur latente de cristallisation est immédiatement absorbée par le liquide thermostatique au fur et à mesure que progresse la phase solide.

Évaluation des erreurs expérimentales. — Nous avons pris tous les points de fusion avec un thermomètre à résistance de platine, étalonné au pont de Wheatstone. Puis, au thermostat, avec des thermomètres d'Anschultz. Ces étalonnages ont été effectués en utilisant la technique et l'appareillage mis au point dans notre laboratoire par P. Delvalle (37). La précision de la méthode employée permet de déterminer les points de fusion à plus ou moins 1/10 de degré centigrade, en opérant constamment à la pression atmosphérique. Sur les valeurs des vitesses de cristallisation on commet une erreur maxima de l'ordre de 1 p. 100 pour des vitesses importantes et de moins de 1 p. 100 pour les vitesses moyennes. Pour des vitesses très grandes, la précision tombe rapidement. Toutes nos mesures ont été répétées trois à quatre fois et sont toutes reproductibles.

Résultats expérimentaux.

I. — Xylénol 1.3.5. — Le produit reçu est un produit Coalite pur. Un premier traitement a été une distillation fractionnée dans une colonne à 7 plateaux théoriques. Le point de fusion que le xylénol présente alors est plus net et égal à 62,5° C.

Cristallisation du xylénol 1.3.5, point de fusion 62,5° C :

Température .	50	45	40	35	32	30	29	28
Vitesse mm par minute . .	85	126	133	139	203	209	210	210

Trois distillations fractionnées dans la colonne précédente ont amené le point de fusion à 63° C.

Cristallisation du xylénol 1.3.5, point de fusion 63° C :

Température .	50	45	40	35	32,5	28
Vitesse mm par minute . .	82	125	131	172	203	230

Après distillation dans une colonne à 40 plateaux théoriques, suivie d'une fusion fractionnée, le xylénol 1.3.5 fond à 63,5° C. La vitesse de cristallisation a encore augmenté.

Cristallisation du xylénol 1.3.5, point de fusion 63,5° C :

Température .	50	45	40	35	30	28
Vitesse mm par minute . .	113	146	158	258	276	280

Les purifications successives du xylénol 1.3.5 produisent donc une élévation simultanée du point de fusion et de la vitesse maxima de cristallisation linéaire. Nous n'avons pas pu poursuivre plus en avant la purification de ce produit. Nous pouvons dire néanmoins que nous avons atteint visiblement la limite, parce que, mesurée de place en place, la vitesse de cristallisation est la même dans différentes parties du tube capillaire, ce qui permet d'affirmer que nous avons obtenu un produit homogène. Voici les courbes de cristallisation obtenues (fig. 2).

Polymorphisme du xylénol 1.3.5. — Nous avons trouvé des courbes de vitesses de cristallisation linéaire présentant deux paliers horizontaux, alors qu'habituellement, ces courbes présentent l'allure classique de Tamman (38) à un seul palier.

Cette disposition particulière nous a amené à penser que la substance

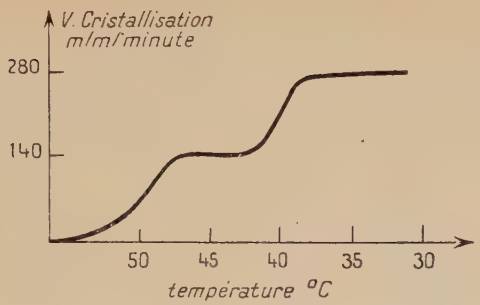


Fig. 2. — Cristallisation du xylénol 1.3.5.

présente certainement un polymorphisme très marqué. Pour le point de fusion, les données récentes donnent soit les valeurs voisines de 63° C, soit simultanément 63° et 68° C (39) (40) Enfin, Kofler (41) indique que le xylénol 1.3.5 présente un dimorphisme observable au microscope en lumière naturelle. Il donne pour la forme I le point de fusion de 63° C et pour la forme II le point de fusion de 55° C. Nous n'avons pas rencontré, par contre, des études précises de ce dimorphisme, et en particulier aucun auteur ne précise si les deux xylénols qui fondraient, l'un à 63° C, l'autre à 68° C, sont des variétés monotropiques ou énantiotropiques. Nous n'avons observé ni point de fusion à 68° C, ni point de fusion à 55° C. Nous avons entrepris des mesures portant sur la dilatation et sur l'analyse calorimétrique différentielle de cette substance. Nous reprenons cette étude en fin de chapitre.

II. — Xylénol 1.2.5. — Le produit reçu est un produit pur Coalite dont le point de fusion s'étale de 74° à 74,5° C. Soumis à une distillation fractionnée le produit présente un point de fusion égal à 75,0° C.

Cristallisation du xylénol 1.2 5, point de fusion 75,0° C :

Température .	70	65	60	55	50	45	40	39,2
Vitesse mm par minute . .	45	110	199	226	244	256	281	284

Après deux distillations fractionnées, la vitesse maxima de cristallisation linéaire s'élève à 295 mm par minute et nous ne pouvons pas poursuivre la purification au delà. Au-dessous de 39° C, il se produit des cristallisations spontanées au thermostat au bout d'un temps de séjour très court ne permettant pas l'équilibre des températures. L'homogénéité du produit a pu être bien décelée ici aussi par suite de la

régularité de la vitesse de cristallisation en différents endroits du tube capillaire.

Polymorphisme du xylénol 1.2.5. — La courbe de cristallisation fait apparaître l'existence de trois formes cristallines différentes, dans le domaine des températures s'étalant de 55° à 40° C. En effet, ces formes semblent cristalliser avec des vitesses différentes, dont les maxima présentent trois paliers successifs.

III. — Xylénol 1.2.3. — Le produit reçu est un produit Coalite pur dont le point de fusion s'étale entre 74,7° et 75° C.

Cristallisation du xylénol 1.2.3, point de fusion 74,7° C :

Température .	65	63	61	59	57	56	54	53	51
Vitesse mm par minute . .	147	216	325	478	575	603	653	660	663

Nous avons purifié le produit en le soumettant à trois distillations fractionnées successives. Le point de fusion est alors net et égal à 75° C. Le maximum de la vitesse de cristallisation remonte alors à 695 mm par minute. Enfin, avec une colonne à 40 plateaux, la distillation fractionnée conduit à un produit dont la vitesse maxima de cristallisation est de 810 mm par minute. La vitesse étant assez importante, il ne nous a pas été possible de la mesurer sur des intervalles de longueur trop inférieurs à 10 cm et, de ce fait, l'homogénéité de cette substance ne peut être démontrée qu'aux erreurs d'expérience près. D'ailleurs, tous les traitements ultérieurs pour purifier ce produit ne modifient plus la valeur de 810 mm par minute du maximum de la vitesse de cristallisation linéaire.

IV. — Xylénol 1.3.4. — Le produit reçu est un produit pur Coalite, dont le point de fusion est de 64,3° C.

Cristallisation du xylénol 1.3.4, point de fusion 64,3° C :

Température .	40	37	35	32	30	29	27	25	21,2	19,8
Vitesse mm par minute. . .	84	97	103	109	114	115	117	119	124	125

Il faut noter ici la possibilité d'observer une très grande surfusion, facile à obtenir, puisque 45° C en dessous du point de fusion, il ne se produit pas encore de cristallisation spontanée après un séjour de 10 minutes au thermostat. Purifications ultérieures : distillation dans une colonne à 40 plateaux théoriques. L'homogénéité de ce produit est facile à établir, vue sa vitesse de cristallisation très moyenne. Cette

opération amène le point de fusion à 64,6° C et la vitesse maxima de cristallisation maxima à 132 mm par minute. C'est un produit très homogène.

Polymorphisme du xylénol 1.3.4. — Ce produit semble présenter un polymorphisme si l'on considère le maximum de la courbe de cristallisation. Nous n'en avons pas entrepris l'étude.

V. — Xylénol 1.2.6. — Le produit reçu est un produit pur Coalite, dont le point de fusion s'étale entre 42,5 et 43,5° C. Le produit présente une vitesse maxima de cristallisation égale à 2 350 mm par minute. Nous avons réussi à purifier ce corps en le distillant dans une colonne très efficace, à 40 plateaux théoriques. Ce traitement a pour effet d'élever le point de fusion, originalement de 43,5° C environ jusqu'à 44,5° C. La vitesse de cristallisation maxima augmente, elle, jusqu'à 2 850 mm par minute, et elle doit être prise, compte tenu des erreurs expérimentales appréciables dans le cas actuel, comme égale à 3 000 mm par minute, et 150 mm en plus ou en moins.

Cristallisation du xylénol 1.2.6, point de fusion 44,5° C:

Température .	35	30	27,5	26	25,5	25	24	23
Vitesse mm par minute .	1 540	2 070	2 410	2 700	2 800	2 750	2 800	2 850

VI. — Xylénol 1.2.4. — Nous avons reçu un produit Rhône-Poulenc pur. Nous utiliserons comme critère de pureté la constance de la température d'ébullition d'un échantillon obtenu par distillation fractionnée dans une colonne efficace à 30 plateaux théoriques du produit initial. Le point d'ébullition trouvé pour ce xylénol a été de 211° C sous 757 mm de mercure. Il ne nous a pas été possible d'effectuer des déterminations de vitesses de cristallisation dans le cas actuel car nous manquions de thermostats aux basses températures.

Le polymorphisme dans la série des xylenols. — Les xylénols 1.3.5 et 1.2.5 ont été les seuls expérimentés. Une première série de mesures a porté sur l'analyse calorimétrique différentielle de ces substances, en utilisant comme substance étalon le xylénol 1.2.3 lui-même inerte dans les régions de températures envisagées.

PRINCIPE ET OBJET DE L'ANALYSE CALORIMÉTRIQUE DIFFÉRENTIELLE. — Nous avons utilisé un montage classique. Un thermostat au dixième de degré centigrade contient deux tubes de verre pyrex emplis respectivement de xylénols 1.3.5 et 1.2.3, dans une première expérience, puis de xylénols 1.2.5 et 1.2.3 dans une seconde expérience. Dans les xylénols

primitivement fondus plongent les soudures d'un couple thermo-électrique chromel-alumel, lequel est relié à un galvanomètre à lecture directe. Ce galvanomètre donne comme précision au moins le dixième de millivolt, ce qui permet d'apprécier le quarantième de millivolt. On chauffe ou refroidit le liquide thermostatique avec une vitesse constante. Si, au cours du temps, l'un des tubes est le siège d'une transformation allotropique accompagnée d'une variation de capacité calorifique et d'enthalpie de la substance, la différence de potentiel aux bornes du galvanomètre présentera une variation immédiatement après la transformation, puis la différence de potentiel reprendra une variation régulière. Cette brusque variation est due à la manifestation de la variation d'enthalpie de l'échantillon dans la transformation.

Résultats des mesures

I. — Xylénol 1.3.5.

Calorimétrie différentielle xylénol 1.3.5

Temps	Température	F. é. m. millivolts
9,35	40	— 1,40
10,20	41	— 1,40
11,00	42	— 1,40
11,45	43	— 1,50
12,30	44	— 1,52
13,10	45	— 1,55
13,55	46	— 1,50
14,35	47	— 1,32
15,20	48	— 1,10
16,05	49	— 1,18
17,00	50	— 1,38

La courbe a été tracée aussi au refroidissement.

Calorimétrie différentielle xylénol 1.3.5

Temps	Température	F. é. m. millivolts
5,40	45	0,18
6,40	44	— 0,10
7,35	43	— 0,45
8,45	42	— 0,50
9,45	41	— 0,37
11,00	40	— 0,25
12,05	39	— 0,22
13,25	38	— 0,22

La courbe des différences de potentiel présente une pointe remarquable au phénomène aller et une autre au phénomène retour, vers 40° C. Ces deux pointes traduisent l'existence de la transformation

CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE XYLÉNOL 1.2.5

Temps	Température	F. é. m. millivolts
11,42	36	0,12
12,30	37	0,10
13,15	38	0,07
14,00	39	0,10
14,50	40	0,00
15,30	41	0,05
16,15	42	0,05
20,15	47	0,05
21,05	48	— 0,05
21,45	49	— 0,07
22,10	50	— 0,10
22,45	51	— 0,10
24,30	52	— 0,15
25,12	53	— 0,17
26,00	54	— 0,10
27,00	55	— 0,10
27,45	56	— 0,10
28,38	57	— 0,05
29,20	58	+ 0,08

La courbe a été tracée aussi au refroidissement.

CALORIMÉTRIE DIFFÉRENTIELLE XYLÉNOL 1.2.5

Temps	Température	F. é. m. millivolts
0	53	— 0,30
0,37	52	— 0,40
1,08	51	— 0,50
1,50	50	— 0,55
2,30	49	— 0,52
3,05	48	— 0,52
6,45	44	— 0,52
7,33	43	— 0,47
8,30	42	— 0,40
9,30	41	— 0,38
10,30	40	— 0,38
11,15	39	— 0,38
12,15	38	— 0,38
13,30	37	— 0,30
14,40	36	— 0,26
15,45	35	— 0,28
17,10	34	— 0,22

énantiotropique : il y a réversibilité de la transformation à l'état solide. Les mêmes expériences ont été répétées avec le xylénol 1.2.5. On observe dans ce cas l'existence de deux pointes à chacune des courbes de chauffage et de refroidissement. Il y aurait donc trois formes dans ce cas, toutes énantiotropiques, se transformant réversiblement à l'état solide. Les températures de transformation sont d'environ 44° C et puis 58° C. Il semble que les quantités de chaleur accompagnant ces transformations soient plus faibles que dans le cas du xylénol 1.3.5.

Analyse dilatométrique différentielle. — La dilatation d'une éprouvette de xylénol de 20 cm de longueur à l'état solide cristallisé a été suivie avec un étalon d'aluminium de 10 cm de longueur. Le montage a été effectué dans un dilatomètre différentiel de Chévenard à enregistrement automatique.

Résultats expérimentaux (1). — La courbe de dilatation du xylénol 1.3.5 présente un brusque changement de coefficient angulaire. Cette courbe représente les variations avec la température de $\Delta_m - \Delta_e$). Dans cette quantité entre parenthèses, Δ_m est l'allongement spécifique du xylénol et Δ_e l'allongement spécifique de l'échantillon étalon. La température, au début de l'expérience est de — 10° C. De + 41° C à + 65° C, le coefficient angulaire est constant. La brusque variation de la pente est la preuve de la transformation allotropique, vers 40° C.

Sur l'hypothèse de symétrie de Krahl. — Krahl (42) a émis l'hypothèse que dans une série d'isomères de la série aromatique le composé le plus symétrique cristallise le plus rapidement. Michel (32) trouve pour les trois crésols des résultats conformes à l'hypothèse de symétrie de Krahl. Si nous considérons maintenant les résultats que nous avons obtenus pour les xylénols, nous trouvons que le dérivé 1.3.5, dont la symétrie est la plus grande, n'a pourtant pas la plus grande des vitesses de cristallisation. Il faut remarquer que le xylénol 1.2.6, qui présente la plus grande des vitesses maxima de cristallisation, n'est pas dépourvu de symétrie et qu'il est le moins associé de tous les xylénols. Emise sous sa forme la plus générale l'hypothèse de symétrie de Krahl semble donc en défaut dans le cas de substances telles que les xylénols. L'exception que nous rencontrons ici restreindrait par exemple la validité de l'hypothèse de symétrie aux seuls dérivés aromatiques portant des substituants identiques. Il serait intéressant de rechercher l'influence de l'association moléculaire des substances sur leur cristallisation linéaire.

---

(1) Les mesures dilatométriques ont été confiées aux bons soins de M. Aubry, du Conservatoire des Arts et Métiers que nous remercions pour les essais répétés et fructueux faits sur le xylénol 1.3.5.

Conclusions sur le chapitre.

I. — Sur les vitesses de cristallisation maxima. — *a*) L'emploi de tubes capillaires à parois épaisses semble déplacer le maximum de la vitesse de cristallisation vers les basses températures.

b) Il est possible d'employer comme critère de pureté la vitesse de cristallisation maxima dans un tube capillaire pour tous les corps de la série phénolique.

c) Pour certains xylénols dont la vitesse de cristallisation est moyenne nous avons pu conclure à la pureté de ces corps, dont le critère est l'homogénéité.

d) Les vitesses maxima de cristallisation linéaire ont été déterminées pour divers xylénols. Ces valeurs n'étaient pas connues. On a trouvé successivement les résultats suivants ; en millimètres par minute :

Substance	Vitesse	Substance	Vitesse
—	—	—	—
Xylénol 1.2.6	3 000	Xylénol 1.2.5	300
Xylénol 1.2.3	810	Xylénol 1.2 4	—
Xylénol 1.3 4	132	Xylénol 1.3.5	280

II. — Sur le polymorphisme. — *a*) La série xylénolique semble présenter des cas nombreux de polymorphisme.

b) Le xylénol 1.3.5 présente deux formes polymorphiques énantiotropiques. Nous avons découvert ce résultat par la voie de la cristallisation en tube capillaire. Il a été confirmé par une étude calorimétrique différentielle et par la dilatométrie différentielle.

c) Le xylénol 1.2.5 semble présenter trois formes énantiotropiques décelables par leurs vitesses de cristallisation différentes. Une étude calorimétrique nous a permis ici aussi de confirmer ce résultat.

III. — Sur l'hypothèse de symétrie. — *a*) Nous avons trouvé que l'hypothèse de symétrie de Krahl est en défaut dans le cas des xylénols. Cette restriction, faite d'un point de vue macroscopique, tendrait à limiter la validité de l'hypothèse de symétrie aux seuls cas de substitutions identiques.

b) D'autre part, nous remarquons que dans le cas d'une série d'homologues l'ordre de grandeur des vitesses maxima de cristallisation linéaire est le même que celui des taux d'association.

CHAPITRE VI

Mesures des pressions de vapeur. Les activités thermodynamiques.

L'appareil que nous avons utilisé pour effectuer nos mesures de pressions de vapeur est basé sur le principe de la méthode statique. La phase vapeur étant saturante, on mesure la pression de vapeur au-dessus de la phase liquide, en équilibre avec elle à une température fixe bien déterminée. Cet appareil est le même que celui que nous avons utilisé en commun et en collaboration avec Huet et Philippe. Dans sa forme originale, il convient à la mesure des pressions de vapeur totales, soit pour des liquides purs, soit pour des mélanges de liquides volatils, ayant de plus à la même température une volatilité comparable. Nous donnerons d'abord la description de cet appareil dans sa forme originale et nous étudierons aussi les modifications que nous y avons apportées afin de mettre au point une méthode convenable pour des liquides de volatilités différentes (43).

Description de l'appareillage. — L'appareil se compose d'une rampe à vide comportant deux sections, l'une sert au remplissage des ampoules, l'autre permet de préparer les tensimètres. Le thermostat est muni d'un thermorégulateur à mercure et d'un thermomètre permettant les lectures à plus ou moins 1/100 de degré centigrade.

La rampe servant au remplissage des ampoules comprend un ballonnet (*a*) muni d'un rodage et d'un robinet R_1, lequel contient, au début de l'opération, l'un des constituants pur uniquement. Puis, à la suite, un piège ordinaire (*b*) et un tube de remplissage (*c*) où l'on place les ampoules, la pointe effilée vers le bas. Enfin, un ballon supplémentaire (*d*) permet de récupérer éventuellement un constituant si celui-ci est un produit rare ou cher. Les ampoules sont numérotées par gravage sur verre, et tarées. Un tube desséchant (*e*) permet une arrivée d'air sec. La rampe de remplissage ainsi conçue permet le dégazage parfait de la substance.

La rampe de tensimétrie comprend trois supports (*f*, *g*, *h*), ou plus, pour les ampoules, et un marteau magnétique (*i*) dans chacun d'eux, permettant de briser les ampoules au moment voulu. A la suite se trouvent les tensimètres (*k*, *l*, *m*, *n*) qui seront ultérieurement portés au thermostat. Une jauge de Mac-Léod (*o*) permet la mesure du vide dans l'ensemble de l'appareil. Une jauge de Knudsen indique à quel

moment la trompe à vapeur de mercure qui assure le vide poussé peut être mise en route. Le vide primaire, qui est de l'ordre d'un dixième à un centième de millimètre de mercure, est assuré par une pompe à palettes. La trompe à vapeur de mercure est munie d'un piège à air liquide, et permet ainsi d'obtenir dans l'appareil une pression très faible de l'ordre de 10^{-5} millimètre de mercure.

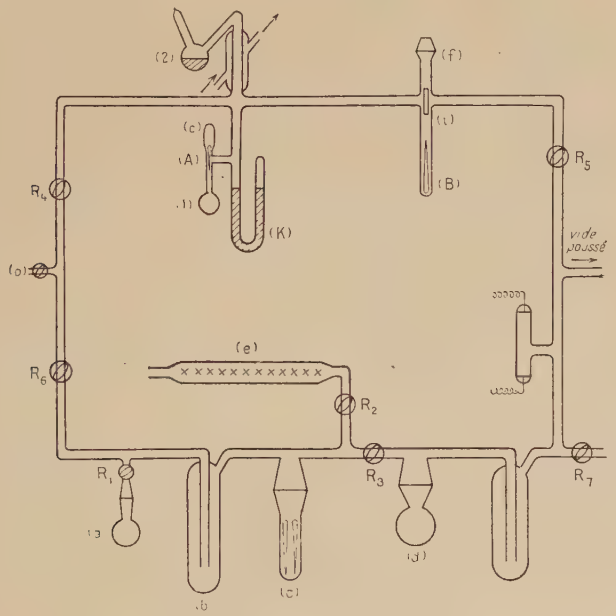


Fig. 3. — Schéma de l'appareillage pour la mesure des pressions de vapeur totales. Méthode statique.

Mode opératoire.

Remplissage des ampoules. — Le liquide avec lequel on veut remplir les ampoules est placé dans le ballonnet (*a*) et les ampoules dans le réservoir (*c*), leur pointe effilée vers le bas. On place un piège à air liquide sous (*a*), ce qui a pour effet d'empêcher toute évaporation du produit. Quand la pression se fixe à une valeur optimum, de l'ordre de 10^{-5} millimètre de mercure, on commence la manipulation. Il suffit de déplacer le piège du ballonnet (*a*) vers le réservoir (*c*), ce qui a pour effet de transvaser le liquide et de faciliter son dégazage. Le transvasement est répété jusqu'à ce qu'il n'apparaisse plus de bulles. En dernier lieu le liquide devra être condensé dans le réservoir (*c*) servant au

remplissage. On arrête le pompage. On retire le piège à air liquide et on attend que le solide fonde. On ouvre rapidement, mais avec précaution, le robinet R_2 et on voit alors le liquide remplir les ampoules vides, ceci par suite de l'arrivée d'air. Quand elles sont pleines, on ferme R_2. On détache alors le réservoir (*c*), on recueille les ampoules que l'on scelle au chalumeau. Il suffit alors de les tarer. Si la substance est difficilement volatile, comme c'est le cas avec le phénol le transvasement se fait très mal. Dans ce cas, on chauffe le réservoir (*c*) jusqu'à fusion complète de la substance ; l'évaporation partielle qui se produit alors n'est pas gênante puisqu'il s'agit du corps pur.

Préparation des tensimètres. — On s'assure par la jauge de Mac-Léod (*o*) que le vide poussé est obtenu. Les manomètres comportent des étranglements faits au préalable qui facilitent leur scellement ultérieur sous vide. On remplit alors l'ampoule (2) avec du mercure propre et dégazé par distillation, ceci par la tubulure latérale (T), que l'on souffle, puis on scelle. On fait de nouveau le vide, qu'on vérifie encore à la jauge de Mac-Léod. On chauffe alors le ballonnet (2), le mercure passe peu à peu dans le manomètre. Quand l'opération est terminée on supprime le ballonnet (2) en scellant sous vide. On vérifie qu'à la suite de ce scellement le vide tient à nouveau. Les ampoules sont placées dans les tubulures (*f*, *g*, *h*) par soufflage et scellement. A l'aide du marteau magnétique, on casse les ampoules qui vont donner un mélange de composition donnée. A l'aide d'un piège, on condense rapidement dans le ballonnet (1) du tensimètre. On fait alors la correction de zéro, c'est-à-dire que tout en maintenant présent le piège à air liquide, on lit la différence des niveaux du mercure dans les deux branches du tube manométrique. Les manomètres sont portés au thermostat et maintenus verticaux par un support spécialement conçu à cet effet. Pour que l'équilibre thermique soit atteint, il faut attendre environ une heure, et de toute manière que le niveau du mercure soit fixe. En réalité, cette durée de séjour au thermostat doit être aussi longue parce qu'il faut atteindre l'équilibre thermodynamique entre les phases vapeur et liquide. En plus de la grande durée des manipulations, ce qui est commun à toutes mesures de pressions de vapeur, il y a aussi l'inconvénient du trop grand espace mort de la rampe de tensimétrie, ce qui a pour effet évident de modifier les compositions calculées.

Composition de la phase liquide. — Cette composition se trouve théoriquement modifiée par suite de la vaporisation. La composition de la phase liquide doit être corrigée en raison de la présence dans la vapeur saturée des composants pris en proportion différente de celle réalisée par le liquide résiduel. Dans les systèmes étudiés ici, les corrections, calculées une fois pour toutes, n'affectent la composition moléculaire

des mélanges que de quelques unités pour mille au maximum. Il est légitime de ne pas appliquer la correction pourvu que l'on utilise des poids suffisants de substances pour réaliser les mélanges à étudier.

Etalonnage de l'appareil et sensibilité. — En employant la méthode que nous venons de décrire, nous avons trouvé à 20° C (plus ou moins 1/100 de °C), pour la pression de vapeur du tétrachlorure de carbone pur :

$$p = 90{,}9 \text{ à } 91{,}0 \text{ mm de mercure.}$$

Littérature :

$$p = 89{,}55 \text{ à } 91{,}3 \text{ mm de mercure (44).}$$

La sensibilité dépend de la composition des mélanges considérés. Pour un système donné, et avec des compositions fixes par exemple, la précision, c'est-à-dire l'indécision sur la valeur de la pression, dépend surtout de la qualité du thermostat, des mesures de la pression et enfin de l'étalonnage La méthode que nous venons de décrire est applicable à la détermination de la pression totale au-dessus des solutions, connaissance primordiale pour la détermination de l'équilibre liquide-vapeur isotherme et la détection de l'association dans les mélanges de liquides.

Mise au point d'un appareil basé sur la méthode statique pour la mesure des pressions de vapeur totale. — Nous avons été amené à entreprendre l'étude thermodynamique des systèmes binaires formés par le tétrachlorure de carbone, liquide très volatil aux températures ordinaires, avec les divers phénols, dont la volatilité est très faible. Ainsi, pour le phénol, la courbe de vaporisation est la suivante (45) :

VAPORISATION DU PHÉNOL

Température	Pression mm mercure
7,8° C	0,065
44,8	1
51,5	2

Nous avons été amené à modifier l'appareil initial en vue de l'étude des mélanges dont les constituants ont des volatilités très différentes. Un défaut majeur est dans ce cas le trop grand espace mort. Quand l'un des constituants n'est pas volatil, il ne se condense que très difficilement, par suite de la trop faible différence des pressions de vapeur saturante à la température ambiante et à la température de l'air liquide

qu'il présente. La composition du mélange qui se forme dans le ballonnet demeure donc pratiquement inconnue. Nous avons pensé à lever cette difficulté en essayant de recueillir le composant non volatil dans le ballonnet même, c'est-à-dire en essayant de rendre minimum l'espace mort. A cet effet, nous avons modifié la forme originale du ballonnet en lui adjoignant une cavité (C) dans laquelle il est possible de loger une ou deux ampoules du composant non volatil, que nous appellerons désormais A, le tétrachlorure de carbone étant le constituant B. Le meilleur moyen de casser les ampoules de A est dans ce cas de chauffer à la flamme non oxydante la partie supérieure de la cavité (C). Le liquide se dilate dans l'ampoule qui le contient et celle-ci finit par se casser sans aucun danger d'explosion, vu la très faible pression de vapeur du composant non volatil. Si l'on prend soin de piéger rapidement à l'air liquide, le produit A se trouve condensé entièrement dans le ballonnet (I). Quant à B, il convient de le placer comme à l'habitude, et de casser les ampoules qui le contiennent en second lieu, le piège à air liquide toujours maintenu en place, sous le ballonnet (1). Ces opérations ayant été réalisées, il reste à détacher le tensimètre par scellement sous vide. D'autres modifications à la méthode ont été apportées par étapes, dans le double but d'améliorer la précision obtenue et de rendre moins délicates les manipulations. En particulier, le dispositif utilisé pour réaliser une composition connue avec certitude, nous a paru à l'usage susceptible d'être encore amélioré. Nous avons pensé qu'il valait mieux obtenir un volume mort minimum et empêcher la substance A non volatile d'occuper celui offert par l'ensemble de la rampe de tensimétrie. Nous y sommes parvenu en modifiant le mode opératoire : quand la totalité de B s'est condensée, nous détachons le tensimètre par un scellement fait sous vide. L'ampoule de A est toujours intacte et le volume mort est strictement égal à son minimum, c'est-à-dire à l'espace nécessaire pour séparer la phase liquide de la surface du mercure. Le piège à air liquide est maintenu sous le ballonnet et on chauffe l'ampoule de A à sa partie supérieure en ayant soin cependant de maintenir convenablement le piège en place. Quand l'ampoule de A se casse, tout A se condense dans le seul volume disponible, le ballonnet (1). Ainsi se trouve résolu à l'extrême le problème de l'espace nuisible.

Analyse de la phase liquide. — Nous avons estimé utile une vérification directe de la composition réalisée en condensant le mélange liquide dans le tensimètre. Quand la mesure de la pression de vapeur saturante est faite pour un mélange de composition x_A, on brise le manomètre et on recueille la phase liquide. L'analyse est faite par la réfractométrie. L'appareil utilisé est un réfractomètre d'Abbe qui fournit, avec une précision de trois unités sur la quatrième décimale, les indi-

ces de réfraction des liquides pour le jaune moyen. Considérons les mélanges expérimentés en thermodynamique et comparons les compositions réalisées effectivement aux compositions calculées d'après les quantités de substances pesées.

Xylénol 1.2.4. Tétrachlorure de carbone a 20° C

Composition calculée	Indice mesuré	Composition réelle
0,390	1,4956	0,393
0,541	1,5085	0,545
0,604	1,5120	0,605
0,877	1,5310	0,884

Autres modifications. — Nous nous sommes occupé aussi de la simplification des manipulations. En particulier, les supports (*f*, *g*, *h*) pour les ampoules ont été munis de rodages, ce qui diminue le nombre de scellements. Une autre amélioration est celle réalisée par la modification du tensimètre initial. Celui-ci, en plus du ballonnet latéral (1) destiné à contenir la phase liquide, comporte un petit ballon à mercure (2). De plus, un peu de mercure distille aussi dans le ballonnet (1), et risque, d'autre part, de faire fondre le phénol contenu dans l'ampoule scellée, et, en poussant au pire cet inconvénient, de faire éclater l'ampoule avant le moment voulu. Nous avons simplifié le tensimètre en plaçant le ballon à mercure au-dessus de la rampe de tensimétrie ; nous distillons le mercure avec soin, et par gravité il tombe directement dans le tube manométrique en U. En opérant ainsi, rien ne passe dans le ballonnet (1). Cette amélioration, très simple, est d'une grande commodité.

Qualités des graisses. — Il convient d'employer une bonne graisse à vide, ayant une viscosité convenable dans un certain intervalle de températures, insoluble totalement dans les solvants organiques. Ce sont les graisses à base de silicone qui remplissent le mieux cette condition. Nous utilisons la graisse vendue dans le commerce sous le nom d'apiézone (de la Société Edwards). De plus, à la température du laboratoire, sa tension de vapeur est de l'ordre de 10^{-7} mm de mercure.

Correction du zéro du tensimètre — Avant de placer le tensimètre préparé dans le thermostat, il faut noter d'abord si les niveaux du mercure dans les deux branches du tube en U manométrique sont les mêmes, le piège à air liquide étant maintenu sous le ballonnet (1).

Généralement les ménisques n'affleurent pas à la même cote, et si Δ est la différence observée, la pression réelle P sera :

$$P = p - \Delta.$$

P et Δ étant lus dans le même sens algébrique. On désigne par p la différence des cotes du ménisque de mercure entre les branches du tensimètre, en absence du piège à air liquide, et par Δ la même différence en présence du piège, l'équilibre étant réalisé chaque fois. Pour que la correction ait un sens elle doit être très faible. Nous avons été étonné de trouver que dans certains cas la correction s'élevait jusqu'à quelques dixièmes de millimètre de mercure, par exemple cinq dixièmes. Une valeur si forte ne peut s'expliquer par la volatilité du solide, car à la température de l'air liquide la tension de vapeur du phénol et celle du tétrachlorure de carbone sont certainement minimes. Nous avons recherché la cause de cette différence des niveaux du mercure. Dans un premier essai nous avons cherché à obtenir une dénivellation aussi grande que possible. Pour cela, il suffit de casser les ampoules de B par chauffage modéré. Pendant un court moment, la pression atteint certainement une valeur de quelques dizaines de centimètres de mercure. Mais la condensation de B dans le ballonnet (1) refroidi à l'air liquide se fait avec une vitesse finie, et il peut arriver que le mercure du manomètre, s'élevant subitement d'une certaine hauteur quand l'ampoule de B se brise, emprisonne une certaine quantité de B au moment où il redescend, au fur et à mesure que la condensation se fait grâce au piège. Il s'agit donc d'éviter une pression élevée, même pendant un temps très court. Nous avons pu remédier à l'inconvénient considéré en refroidissant les ampoules de B à la température de l'air liquide au préalable, c'est-à-dire juste avant de les briser. Cette opération se faisait d'ailleurs toujours à l'aide d'un marteau magnétique et jamais par chauffage. En opérant ainsi, B ne se condense dans le ballonnet qu'au fur et à mesure qu'il s'évapore de l'ampoule, après un réchauffage très lent et progressif, le piège étant évidemment en place sous le ballonnet (1) seulement. Nous avons disposé verticalement les tubes qui contiennent les ampoules de B, ce qui a pour effet de faciliter le refroidissement, à cause du maintien commode du piège dans cette position verticale. En opérant ainsi, la correction de zéro n'atteint jamais plus de deux dixièmes de millimètre de mercure. Dans ce cas, nous l'avons appliquée.

Si l'on tient compte de l'influence du terme ΔT sur la valeur de P et sachant que le thermostat fournit une température de 20° C avec une constance de 1/100 de °C en plus ou en moins de cette valeur, on peut montrer que dans le cas du système A — B envisagé en général, ΔP est en définitive de l'ordre du dixième de millimètre de mercure.

Correction de la hauteur manométrique. — Enfin, la hauteur de la colonne de mercure doit être ramenée à 0° C et comme nos mesures sont faites à 20° C, cela introduit un terme correctif qui varie avec la hauteur de mercure considérée. Cette correction n'est jamais supérieure à deux dixièmes de millimètre de mercure. Il est aisé de l'appliquer en consultant une table des valeurs correctives (46).

Précision globale des mesures. — La correction de la hauteur manométrique a toujours été appliquée. En tenant compte de l'erreur due au détitrage de la phase liquide et du coefficient de température, c'est en définitive à une précision de 3 à 5 dixièmes de millimètre de mercure qu'on peut s'attendre pour les valeurs des pressions mesurées.

CHAPITRE VII

Mesures spectroscopiques : appareillage utilisé et méthode.

L'appareil utilisé est un spectrographe infra-rouge à enregistrement automatique spécialement conçu pour travailler dans le proche infra-rouge. Le premier harmonique de la bande de vibration moléculaire de l'hydroxyle phénolique se trouve en effet vers 1,4 μ. L'optique de quartz de cet appareillage permet d'une part une bonne transparence dans cette région de longueurs d'ondes et d'autre part une dispersion linéaire. Le détecteur est une cellule au sulfure de plomb ; c'est un récepteur directement sensible à l'infra-rouge. Le monochromateur est muni d'un prisme de Cornu en quartz, dont le pouvoir de résolution est de 3 cm^{-1} vers 1,4 μ. La solution est placée dans une cuvette de quartz dont l'épaisseur est calculée de manière que la densité optique D soit comprise entre 0,1 et 0,7. On limite de la sorte l'erreur sur ε à 2 p. 100 en moyenne, ce qui produit sur α une erreur légèrement supérieure de 4 p. 100 au maximum. En effet, il est nécessaire d'effectuer une extrapolation pour obtenir α à partir de ε.

Spectre dans le proche infra-rouge des solutions de l'ortho-crésol dans le tétrachlorure de carbone. — Le spectre d'absorption de l'ortho-crésol dans le tétrachlorure de carbone a été obtenu dans la région du premier harmonique de la vibration de valence de l'hydroxyle, vers 1,4 μ. On observe que les bandes d'absorption de l'hydroxyle OH se modifient de façon caractéristique à concentration croissante. A concentration très faible, on a une bande fine située à 7 150 cm^{-1}. A concentration croissante apparaît une large bande d'absorption

vers 6 570 cm^{-1}. Il est possible d'observer le même phénomène de dédoublement de la bande OH dans la fondamentale et les harmoniques supérieurs (47 (48) (49). Ceci montre que la vibration OH est puissamment influencée par des molécules voisines et constitue une preuve directe de ce que l'association se fait par l'intermédiaire de ce groupe (50). D'autre part, le dédoublement de la bande OH prouve que l'interaction des dipôles de crésol rentre dans la classe des dipôles faibles (28).

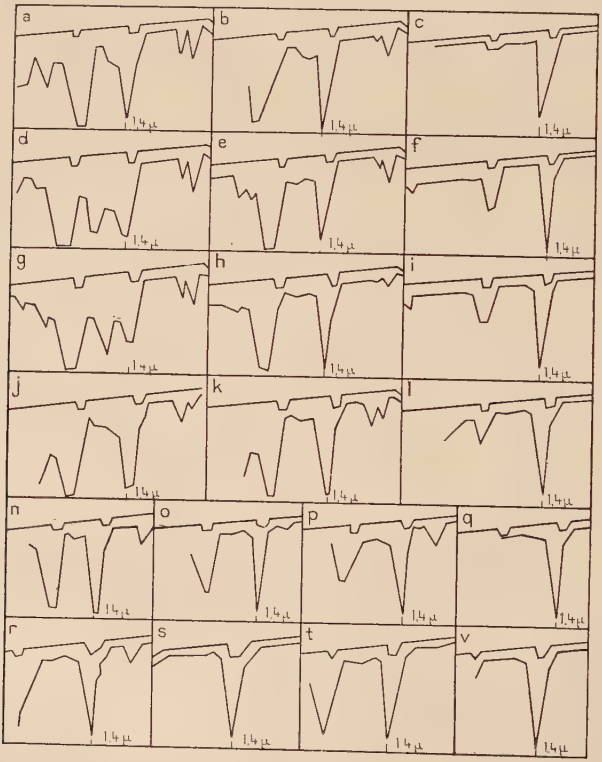


Fig. 4. — Spectres infra-rouges des solutions de divers phénols dans le tétrachlorure de carbone.

Calcul de la proportion relative des molécules libres et associées. — C'est donc le dédoublement de la bande OH avec la concentration qui permet de déceler spectroscopiquement l'association des solutions de crésol et de la localiser au groupe OH. En partant de l'intensité

relative des bandes mono- et polymoléculaires, il est possible de déduire la proportion relative des molécules libres et associées. Des calculs de ce type ont été effectués notamment par Fox et Martin (51), Mecke et Kempter (30) et Hoffmann (26). La détermination spectroscopique du degré d'association se base sur l'application de la loi de Beer-Lambert (52). Elle s'écrit :

$$I = I_0 \exp(-\varepsilon c_0 d),$$

relation où I est l'intensité à la sortie de la couche absorbante, I_0 l'intensité du faisceau incident, ε le coefficient d'extinction et d l'épaisseur de liquide traversée, c_0 la concentration des systèmes oscillants. La densité optique, définie par $D = \log (I_0/I)$ est donc proportionnelle à la concentration :

$$D = \varepsilon_{max} c_0 d \log e.$$

La loi de Beer est une loi limite et peut n'être qu'imparfaitement vérifiée. Dans le cas particulier de la bande CH cependant aucun écart systématique à la loi n'apparaît (53). Au contraire, la densité optique de la bande monomoléculaire OH présente des écarts systématiques à la loi de Beer, même à des concentrations très faibles. Ces écarts systématiques vont de pair avec l'apparition de la bande polymoléculaire. Il est donc naturel de les interpréter comme dus à l'association. A concentration nulle en hydroxyle, on a :

$$\varepsilon_\infty C_{A_1} d = \varepsilon C_A d$$

puisque dans ces conditions il ne subsiste que des monomolécules. On a désigné par ε_{max} l'extinction moléculaire au maximum d'absorption et par ε_∞ la valeur obtenue par extrapolation à concentration nulle en hydroxyle.

Le choix de la région du premier harmonique n'est pas fait au hasard, mais plutôt parce que dans cette région l'intensité de la bande polymoléculaire est relativement plus faible que dans la fondamentale. On évite ainsi que la bande polymoléculaire, qui est large, ne masque partiellement la bande monomoléculaire. Pour des mesures effectuées avec des solutions concentrées en crésol la séparation des bandes s'effectue par la voie graphique selon la méthode de Fox et Martin (51).

Ces données permettent en définitive de tracer des courbes des valeurs spectroscopiques de $\alpha = C_{A_1}/C_A$ en fonction de la composition ; il s'agit précisément de les comparer aux valeurs obtenues par la voie de la thermodynamique.

Systèmes binaires étudiés ; position des bandes OH. — Nous avons effectué une étude systématique de la série phénolique. Les spectres dans le proche infra-rouge ont été obtenus de 1 μ à 1,7 μ, pour des concentrations qui vont du corps pur, quand c'est possible, par exemple

à l'état de surfusion, aux dilutions extrêmes. Dans tous les spectres obtenus la bande des monomolécules est très nette et dans le cas des corps purs elle est toujours visible, ce qui ne s'observe pas dans le cas des alcools aliphatiques, du moins pour les termes légers. Dans le cas de l'ortho-crésol et du xylénol 1.2.4 la bande des polymolécules est moins nette, encore que très visible, à cause de l'encombrement stérique dû aux groupements méthyle en position ortho par rapport à l'hydroxyle. Voici les positions des bandes monomoléculaires.

Position des bandes OH monomoléculaires

Substance	Longueur d'onde
Phénol	2,769 μ (fond.)
Ortho-crésol	1,401
Para-crésol	1,404
Méta-crésol	1,407
Xylénol 1.2.3	1,401
Xylénol 1.2.4	1,404
Xylénol 1.2.5	1,400
Xylénol 1.2.6	1,394
Xylénol 1.3.4	1,401
Xylénol 1.3.5	1,398

Dans toutes les solutions envisagées le solvant est le tétrachlorure de carbone, et la température de 20° C. Les spectres représentés par la figure sont les suivants :

(*a*) Spectre de l'ortho-crésol pur en surfusion à 20° C.
(*b*) Spectre d'une solution à 3,886 moles de crésol par litre.
(*c*) Spectre d'une solution à 0,121 mole de crésol par litre.
(*d*) Spectre du méta-crésol pur.
(*e*) Spectre d'une solution à 3,98 moles de méta-crésol par litre.
(*f*) Spectre d'une solution à 0,248 mole de méta-crésol par litre.
(*g*) Spectre du para-crésol pur en surfusion à 20° C.
(*h*) Spectre d'une solution à 0,816 mole de para-crésol par litre.
(*i*) Spectre d'une solution à 0,102 mole de para-crésol par litre.
(*j*) Spectre du xylénol 1.2.4 pur en surfusion à 20° C
(*k*) Spectre d'une solution à 2,976 moles de xylénol 1.2 4 par litre.
(*l*) Spectre d'une solution à 0,093 mole de xylénol 1.2.4 par litre.
(*m*) Spectre d'une solution à 4,806 moles de xylénol 1.2.6 par litre.
(*o*) Spectre d'une solution à 0,870 mole de xylénol 1.2.6 par litre.
(*p*) Spectre d'une solution à 0,7365 mole de xylénol 1.2.3 par litre.
(*q*) Spectre d'une solution à 0,1811 mole de xylénol 1.2.5 par litre.
(*r*) Spectre d'une solution à 0,7963 mole de xylénol 1.2.5 par litre.
(*s*) Spectre d'une solution à 0,844 mole de xylénol 1.3.4 par litre.
(*t*) Spectre d'une solution à 0,0998 mole de xylénol 1.2.5 par litre.
(*v*) Spectre d'une solution à 0,0586 mole de xylénol 1.3.5 par litre.

CHAPITRE VIII

Résultats et comparaison des mesures spectroscopiques et thermodynamiques.

Nous donnons les résultats obtenus sous forme de tableaux où figurent successivement tous les systèmes étudiés et, pour chaque système, les valeurs de la pression totale P mesurée en thermodynamique (exprimée en millimètres de mercure), les valeurs du rapport f_A/f_B des coefficients d'activité thermodynamique pris en système de référence dissymétrique, les valeurs des coefficients ε et α déterminées en spectroscopie, les compositions des solutions exprimées en fractions molaires x et en titres volumiques C.

Dans le cas du système binaire phénol-tétrachlorure de carbone, les données spectroscopiques sont celles de Hoffmann (26). Le rapport f_A/f_B a été calculé en thermodynamique par intégration graphique de la relation de Duhem-Margules (5).

(A) Phénol. Tétrachlorure de carbone (B) a 20° C

x_A	C_A	P	f_A/f_B	ε	$\alpha = C_{A1}/C_A$
0,000	0,000	91,0	1,000	0,1030	1,000
0,001	0,016			0,098	0,951
0,004	0,0502			0,0894	0,867
0,009	0,1019			0,0792	0,768
0,024	0,2572			0,05406	0,524
0,025		90,5	0,453		
0,050		89,9	0,313		
0,051	0,5296			0,03514	0,341
0,092	0,9678			0,02328	0,226
0,100		88,7	0,206		
0,150		87,6	0,153		
0,190	2,005				0,129
0,200		86,3	0,120		
0,250		85,4	0,098		
0,300		84,4	0,081		
0,350		83,0	0,069		
0,375	4,017				0,074
0,400		80,8	0,060		

(A) Ortho-crésol. Tétrachlorure de carbone (B) a 20° C

x_A	C_A	P	f_A/f_B	ε	$\alpha = C_{A1}/C_A$
0,000	0,000	91,0	1,000	2,150	1,000
0,012	0,121			1,929	0,897
0,023	0,242			1,850	0,860
0,046	0,485			1,4621	0,680
0,050		88,7	0,61		
0,092	0,971			0,9381	0,436
0,100		87,4	0,40		
0,150		85,6	0,32		
0,190	1,943			0,6928	0,325
0,200		83,9	0,26		
0,250		81,5	0,23		
0,300		79,1	0,20		
0,350		77,0	0,17		
0,386	3,886			0,4703	0,218
0,400		74,3	0,15		
0,791	7,773				0,168
1,000	9,631			0,3574	0,165

(A) Méta-crésol. Tétrachlorure de carbone (B) a 20°C

x_A	C_A	P	f_A/f_B	ε	$\alpha = C_{A1}/C_A$
0,000	0,000	91,0	1,000	2,35	1,000
0,012	0,124			1,90	0,808
0,023	0,248			1,09	0,463
0,047	0,497			0,74	0,314
0,096	0,995			0,419	0,178
0,113		86,7	0,166		
0,176		84,1	0,138		
0,195	1,990			0,3209	0,136
0,316		81,9	0,082		
0,393	3,980			0,263	0,111
0,468		74,3	0,059		
0,590		69,8	0,042		
0,679		57,1	0,040		
0,782		48,7	0,030		
0,812	7,961			0,1951	0,082
1,000	9,631			0,19	0,080

(A) Para-crésol. Tétrachlorure de carbone (B) a 20°C

x_A	C_A	P	f_A/f_B	ε	$\alpha = C_{A1}/C_A$
0,000	0,000	91,0	1,000	2,37	1,000
0,009	0,102			1,818	0,767
0,019	0,204			1,420	0,599
0,039	0,408			0,924	0,389
0,078	0,816			0,605	0,255
0,122		86,0	0,209		
0,158	1,632			0,436	0,188
0,168		84,3	0,171		
0,281		81,7	0,113		
0,321	3,264			0,271	0,114
0,439		72,0	0,086		
0,667	6,528			0,208	0,087
1,000	9,631			0,204	0,085

(A) Xylénol 1.2.6. Tétrachlorure de carbone (B) a 20°C

x_A	C_A	P	f_A/f_B	ε	$\alpha = C_{A1}/C_A$
0,000	0,000	91,0	1,000	1,83	1,000
0,013	0,108			1,78	0,972
0,040		88,0	0,759		
0,042	0,435			1,665	0,910
0,085	0,870			1,517	0,829
0,120		83,5	0,500		
0,174	1,741			1,236	0,675
0,220		77,3	0,395		
0,318		73,5	0,292		
0,364	3,482			0,958	0,523
0,400		68,3	0,546		
0,493		63,2	0,205		
0,521	4,806			0,886	0,484

(A) Xylénol 1.2.5. Tétrachlorure de carbone (B) a 20°C

x_A	C_A	P	f_A/f_B	ε	$\alpha = C_{A1}/C_A$
0,000	0,000	91,0	1,000	2,35	1,000
0,007	0,078			2,13	0,906
0,009	0,099			2,028	0,863
0,026	0,270			1,428	0,607
0,033		89,2	0,535		
0,045	0,464			1,137	0,483
0,077	0,796			0,8749	0,372
0,065		87,7	0,380		

(A) Xylénol 1.2.4. Tétrachlorure de carbone (B) a 20°C

x_A	C_A	P	f_A/f_B	ε	$\alpha = C_{A1}/C_A$
0,000	0,000	91,0	1,000	3,00	1,000
0,009	0,093				0,903
0,017	0,186			2,306	0,768
0,036	0,372			1,779	0,593
0,058		88,1	0,455		
0,072	0,744			1,287	0,429
0,133		84,5	0,295		
0,148	1,488			0,876	0,292
0,224		80,6	0,215		
0,272		77,8	0,187		
0,307	2,976			0,544	0,184
0,313		76,8	0,170		
0,390		71,8	0,145		
0,443		68,0	0,127		
0,541		64,0	0,100		
0,604		56,4	0,090		
0,658		52,6	0,080		
0,784		43,9	0,060		
0,877		25,0	0,055		
1,000				0,282	0,091

(A) Xylénol 1.2.3. Tétrachlorure de carbone (B) a 20°C

x_A	C_A	P	f_A/f_B	ε	$\alpha = C_{A1}/C_A$
0,000	0,000	91,0	1,000	2,10	1,000
0,008	0,086			1,835	0,873
0,017	0,181			1,633	0,777
0,028		89,0	0,807		
0,033	0,3467			1,227	0,584
0,051		87,5	0,704		
0,072	0,7365			0,876	0,417
0,114		86,9	0,411		

(A) Xylénol 1.3.5. Tétrachlorure de carbone (B) a 20°C

x_A	C_A	P	f_A/f_B	ε	$\alpha = C_{A2}/C_A$
0,000	0,000	91,0	1,000	2,400	1,000
0,005	0,058			2,051	0,854
0,009	0,095			1,889	0,787
0,021	0,227			1,181	0,492
0,038	0,403			0,860	0,355
0,044		89,3	0,282		
0,091		87,4	0,200		
0,080	0,816				0,240

(A) Xylénol 1.3.4. Tétrachlorure de carbone (B) a 20°C

x_A	C_A	P	f_A/f_B	ε	$\alpha = C_{A1}/C_A$
0,000	0,000	91,0	1,000	2,50	1,000
0,005	0,071			2,089	0,835
0,014	0,154			1,444	0,577
0,026	0,275			1,110	0,444
0,047	0,491			0,689	0,275
0,052		89,5	0,250		
0,082	0,844			0,565	0,226
0,090		87,0	0,200		

Interprétation des résultats de la thermodynamique. — Les courbes des pressions totales isothermes ont été obtenues à la température de 20°C pour les systèmes binaires formés avec le tétrachlorure de carbone

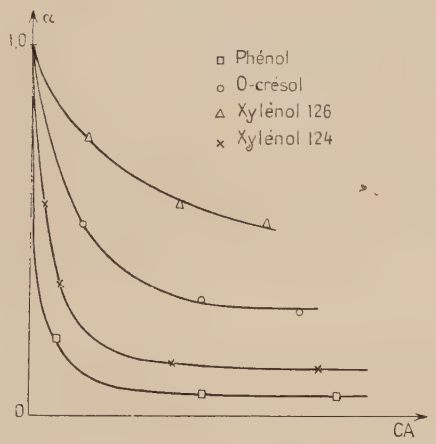


Fig. 5. — Courbes des fractions α de monomolécules de divers phénols en solution dans le tétrachlorure de carbone.

par le phénol, les trois crésols et les six xylénols. Tous ces systèmes présentent de forts écarts positifs à la loi de Raoult. Ces écarts vont en croissant quand on passe du xylénol 1.2.6 progressivement aux xylénols 1.2.5, 1.2.3, 1.2.4, à l'ortho-crésol, aux deux crésols méta et para, puis au phénol lui-même et aux xylénols 1.3.4 et 1.3.5.

Interprétation des résultats de la spectroscopie. — Les spectres d'absorption dans le proche infra-rouge (premier harmonique vers 1,4 μ de la vibration de valence de l'hydroxyle) ont été obtenus à 20°C pour les systèmes binaires formés par la série des crésols et des xylénols avec le tétrachlorure de carbone. Les spectres d'absorption du méta-crésol, de l'ortho-crésol, du para-crésol et du xylénol 1.2.4 purs que nous avons réussi à maintenir en surfusion à 20°C ont été également obtenus. Une étude quantitative de ces résultats a permis d'obtenir les courbes représentant les variations du coefficient α pour tous ces systèmes. Plus α est grand, plus le nombre de mono-molécules est grand pour une concentration donnée. On en déduit que : les crésols sont tous moins associés que le phénol lui-même. L'ortho-crésol est le moins associé de tous les crésols, et ceci sans doute à cause de l'empêchement stérique supérieur provoqué par la proximité du radical méthyle et du groupe hydroxyle. Cependant, le phénol lui-même est plus proche des méta et para-crésols. Le phénol et les crésols sont moins associés que les alcools aliphatiques légers, par suite de l'encombrement créé par le noyau benzénique. Les six xylénols sont associés de manière différente. Nous les avons classés en trois groupes distincts :

— Le xylénol 1.2.6 est le moins associé de tous par suite de l'encombrement stérique causé par les deux radicaux méthyle occupant les deux positions ortho par rapport à l'hydroxyle.

Les xylénols 1.2.3, 1.2.4 et 1.2.5 sont un peu plus associés que le xylénol 1.2.6.

Les xylénols 1.3.4 et 1.3.5 sont les plus associés.

Les xylénols 1.2.3, 1.2.4, 1.2.5 sont sensiblement plus associés que l'ortho-crésol, bien qu'ils aient tous la position ortho par rapport à l'hydroxyle occupée par le radical méthyle.

Tous ces résultats sont cohérents entre eux, compte tenu de la configuration spatiale de ces méthylphénols.

— Enfin, les résultats des mesures spectroscopiques peuvent être appliqués au dosage des mélanges d'un phénol individuel avec un solvant transparent dans le proche infra-rouge, et ceci avec une excellente précision de 0,1 p. 100 en molécules.

Comparaison des résultats de la thermodynamique et de la spectroscopie. — Pratiquement nous obtenons une très bonne concordance entre les résultats des mesures thermodynamiques et spectroscopiques, ce qui établit la validité de la relation (4 1) dans le cas de la série phénolique. Autrement dit, les écarts aux lois des solutions parfaites que présentent les solutions des divers phénols dans le tétrachlorure de carbone peuvent être considérés comme dus à l'existence de complexes intermoléculaires en équilibre entre eux. Cette concordance cependant ne s'étend pas tout le long de l'intervalle des compositions. Pratique-

ment, des écarts apparaissent entre les valeurs de α et de f_A/f_B pour des concentrations supérieures à 30 p. 100 environ en substance hydroxylée. Ces écarts sont toujours faibles dans le cas actuel. Il est donc difficile de savoir s'ils sont systématiques ou simplement introduits par l'approximation des mesures. On peut voir que ces faibles écarts sont toujours dans le même sens, les valeurs obtenues en spectrographie étant supérieures à celles obtenues en thermodynamique, soit :

$$\alpha = C_{A1}/C_A > f_A/f_B.$$

Nous pouvons donc dire que la théorie actuelle n'explique que la plus grande part des écarts aux lois des solutions parfaites présentés par les solutions des divers phénols dans un solvant neutre, le tétrachlorure de carbone ici.

Des résultats comparables ont été obtenus dans le cas des alcools par Prigogine et Desmyter (54).

La recherche doit être orientée dans l'intention de préciser la nature des écarts rencontrés, c'est-à-dire de déterminer s'ils sont dus à un effet enthalpique (différence entre les énergies d'interaction des espèces moléculaires présentes) ou à un effet entropique.

Ainsi, considérons le système binaire alcool éthylique-sulfure de carbone, qui présente un point critique de dissolution supérieur à —23,5° C (23) (55) (56). Thermodynamiquement et spectroscopiquement, il a été étudié en commun par Huet, Philippe et nous-même (43).

Nous avons pu montrer que ce système présente des écarts résiduels considérables et nous avons établi quantitativement leur origine enthalpique. Il faut tenir compte en effet de ce que l'association seule ne peut expliquer une démixtion. La relation (4.1) n'est alors valable à aucune concentration. Un calcul montre que le système est régulier en ses complexes associés (43).

Système : xylénol 1.2.6-tétrachlorure de carbone. — Le modèle de la solution idéale associée convient à la description du comportement thermodynamique des systèmes binaires formés par le tétrachlorure de carbone avec les mono et les diméthylphénols.

Cependant, dans le cas du système binaire xylénol 1.2.6-tétrachlorure de carbone, les écarts entre les valeurs du rapport f_A/f_B des coefficients d'activité thermodynamique aux valeurs de α apparaissent déjà aux faibles valeurs de la concentration en substance hydroxylée. Nous nous sommes proposé d'examiner ce système de plus près, et de déterminer toutes les fonctions de mélange. Nos déterminations sont faites en thermodynamique et en spectroscopie infra-rouge. Exposons-les successivement :

a) ***Energie libre d'excès***. — Elle a été calculée en appliquant la définition.

b) ***Enthalpie d'excès***. — Nous obtenons l'enthalpie d'excès en mesurant l'énergie libre d'excès ΔF_e à deux températures différentes et en appliquant la relation :

$$-\Delta H_e/T^2 = d(\Delta F_e/T)/dT.$$

c) ***Entropie d'excès.*** — Nous formons alors l'entropie d'excès :

$$\Delta S_e = (\Delta F_e - \Delta H_e)/T.$$

L'excès de ces fonctions s'entend sur les valeurs des solutions idéales macroscopiques, telles que les prévoit la loi de Raoult. La température est de 20°C, mais à cette température le xylénol 1.2.6 est solide et sa solubilité fait qu'il n'est pas possible de réaliser des mélanges très concentrés avec le tétrachlorure de carbone. Comme il s'agit simplement de comparer entre elles les valeurs d'excès thermodynamiques et spectroscopiques, nous avons supposé qu'il s'agissait d'un mélange de deux liquides, à 20°C.

Résultats des mesures et des calculs :

(A) Xylénol 1.2.6. Tétrachlorure de carbone (B) a 20°C

Spectroscopie.

x_A	F_e	H_e	TS_e
0,000	0	0	0
0,100	56	583	527
0,200	97	1 064	967
0,300	122	1 594	1 371

Thermodynamique.

x_A	F_e	H_e	TS_e
0,000	0	0	0
0,120	88	1 030	942
0,220	136	1 073	937
0,318	168	1 600	1 432

Interprétation. — Les valeurs de l'enthalpie d'excès calculées en thermodynamique et en spectroscopie sont pratiquement concordantes.

L'énergie libre d'excès thermodynamique est supérieure cependant à celle calculée en spectroscopie, autrement dit l'énergie libre de mélange réelle est supérieure à celle prévue par le modèle de la solution idéale associée.

C'est l'entropie qui semble donc responsable des écarts résiduels rencontrés dans le système actuel. L'entropie de la solution associée considérée est donc plus faible en définitive que celle d'une solution idéale associée.

Toutes ces grandeurs sont exprimées en calories par mole.

La figure représente les variations du coefficient α avec la concentration pour tous les systèmes étudiés.

CHAPITRE IX

Calcul des constantes d'association et des degrés moyens d'association.

Méthode employée. — Si nous considérons l'équilibre du type suivant :

$$(ROH)_n + ROH \rightleftarrows (ROH)_{n+1}$$

nous pouvons, à l'aide des résultats de nos mesures, déterminer la constante d'équilibre correspondant à une valeur de n. Mecke et Kempter supposent la constante d'équilibre invariable avec n. Ils trouvent dans cette hypothèse (30) :

$$K_c = \alpha C/(1 - \sqrt{\alpha}).$$

Par contre, Coggeshall et Saier (57) rejettent l'hypothèse d'une égalité entre toutes les constantes d'association. Ils utilisent une constante pour les équilibres des molécules dimères, soit K_1 et une constante K_c pour les autres équilibres. Ce procédé est notamment basé sur le désaccord de la première hypothèse avec les données expérimentales. Une critique que nous avons faite de la méthode de Coggeshall et Saier nous a montré l'imprécision qu'elle présentait pour le calcul des cons-

tantes d'équilibre. Nous avons publié par ailleurs (58) le détail d'une méthode graphique précise que nous avons développée en vue de ce calcul. Pratiquement, nous obtenons, ainsi que nous l'avons démontré, pour la constante des équilibres dimériques, K_1 :

$$K_1 = -1/2(\Delta\alpha/\Delta C).$$

Application à la série phénolique. — Dans le tableau suivant nous donnons les résultats des calculs suivant notre méthode. Les valeurs ont été calculées avec une approximation de 0,02 unité sur une unité, alors que dans le cas de la méthode d'extrapolation de Coggeshall et Saier, l'erreur est de 0,20 unité en plus ou en moins sur une unité.

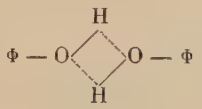
Constantes d'association a 20° C

Substance	Constante d'association inférieure	Supérieure
Phénol	0,66	0,35
O-crésol	2,2	1,33
M-crésol	1,0	0,31
P-crésol	0,86	0,40
Xylénol 123	1,36	0,68
Xylénol 124	1,80	0,69
Xylénol 125	1,70	0,38
Xylénol 126	7,70	4,1
Xylénol 134	0,84	0,29
Xylénol 135	0,80	0,29

Les constantes d'association bimoléculaire ont été calculées en tenant compte de la possibilité d'existence, en solution suffisamment diluée, de deux espèces de bimolécules (59) (60).

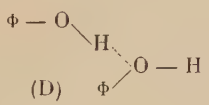
a) *Des bimolécules symétriques* (S), où le rôle des deux hydroxyles est symétrique, et dont la configuration est la suivante : dans cette formule, Φ désigne le radical phényle, ou phényle substitué. Il faut noter que les deux OH possèdent des fréquences de vibration voisines. Par

suite de l'addition vectorielle des moments électriques, le moment résultant du complexe considéré sera nul.



(S)

b) *Des bimolécules dissymétriques* (D), où les deux OH jouent des rôles différents. Dans un tel complexe le moment résultant est différent de zéro. D'autre part, l'hydrogène du groupe OH inférieur ne doit être que faiblement perturbé par l'oxygène du groupe hydroxyle supérieur et dès lors, il doit continuer à vibrer avec une fréquence voisine de la fréquence monomoléculaire.



(D)

Nous avons calculé $\overline{K}_1 = 2\alpha C/(1-\alpha)$ dont l'extrapolation à concentration nulle conduit selon Coggeshall et Saier à la constante K_1 des équilibres dimériques, puis $\overline{G}_1$ qui est le correspondant de $\overline{K}_1$ dans l'hypothèse extrême où toutes les molécules sont dissymétriques et conformes à la formule (D). Nous avons calculé aussi une fonction K telle que la distribution des bimolécules soit de cinq dissymétriques pour cent bimolécules au total. Puis, nous avons calculé $\overline{K}_c$ suivant Mecke et Kempter ; K_1 par extrapolation graphique de Coggeshall et Saier, puis K_1 par notre nouvelle méthode graphique, et enfin la constante d'association supérieure K_c dans l'hypothèse où toutes les constantes d'association supérieure sont égales entre elles, mais non égales à la constante des équilibres dimériques. Enfin, nous avons calculé localement les degrés moyens d'association χ_A, définis par :

$$\chi_A = \sum_\gamma \gamma C_{A\gamma} \Big/ \sum_\gamma C_{A\gamma}.$$

C	$\overline{K}_1$	$\overline{G}_1$	D	K	$\overline{K}$	K_c	χ_A
			Phénol. Tétrachlorure de carbone à 20° C.				
0,016	0,590	0,588	0,015	0,600	0,608	0,23	1,025
0,050	0,568	0,588	0,048	0,634	0,645	0,33	1,074
2,005	0,076	0,016	0,268	0,064	0,403	0,35	2,784
4,017	0,046	0,004	0,308	0,032	0,326	0,36	3,676
			Ortho-crésol. Tétrachlorure de carbone.				
0,121	1,96	1,6	0,046	1,5	1,888	....	1,061
0,242	2,14	1,46	0,089	2,0	2,850	....	1,078
1,943	0,60	0,21	0,269	0,48	1,469	1,21	1,754
3,886	0,466	0,094	0,365	0,38	1,586	1,40	2,142
			Méta-crésol. Tétrachlorure de carbone.				
0,124	0,822	0,836	0,112	....	0,982	0,50	1,112
0,248	0,200	0,144	0,135	....	0,358	0,21	1,47
1,990	0,084	0,036	0,329	....	0,428	0,32	2,71
3,980	0,044	.....	.....	....	.....	0,63	3,00
			Para-crésol. Tétrachlorure de carbone.				
0,102	0,514	0,422	0,037	0,484	0,625	0,36	1,142
0,204	0,364	0,258	0,057	0,338	0,538	0,33	1,292
6,528	0,106	0,016	0,267	0,080	0,804	0,81	3,39
9,631	0,150	0,016	0,400	0,114	1,154	0,48	3,43
			Xylénol 1.2.6. Tétrachlorure de carbone.				
0,108	7,2	5,16	0,038	5,28	6,938	0,84	1,015
0,435	8,0	5,48	0,145	5,84	8,42	6,45	1,049
1,741	4,88	2,86	0,430	3,40	6,56	3,70	1,218
3,482	4,0	2,00	0,666	2,80	7,25	4,45	1,371
			Xylénol 1.2.5. Tétrachlorure de carbone.				
0,078	1,370	1,348	0,074	1,416	1,494	0,32	
0,099	0,998	1,172	0,101	1,264	1,196	0,27	
0,464	0,418	0,320	0,264	0,482	0,733	0,36	
0,796	0,352	0,222	0,348	0,392	0,775	0,44	
			Xylénol 1.2.4. Tétrachlorure de carbone.				
0,093	1,562	.....	0,054	.....	1,63	0,92	1,05
0,186	0,802	.....	0,085	.....	1,00	0,35	1,11
2,976	0,148	.....	0,324	.....	0,894	0,73	2,33
9,50	0,172	.....	0,535	.....	1,377	1,2	3,26
			Xylénol 1.2.3. Tétrachlorure de carbone.				
0,086	1,038	1,035	0,079	1,08	1,145	0,68	
0,181	0,978	0,898	0,147	1,00	1,192	0,66	
0,346	0,568	0,447	0,212	0,59	0,857	0,73	
0,736	0,436	0,269	0,322	0,40	0,865	0,65	

C	$\overline{K}_1$	$\overline{G}_1$	D	K	$\overline{K}_c$	K_c	χ_A
			Xylénol 1.3.5. Tétrachlorure de carbone.				
0,058	0,594	0,64	0,060	0,590	0,658	0,330	
0,095	0,552	0,57	0,089	0,530	0,670	0,390	
0,403	0,156	0,099	0,172	0,13	0,353	0,230	
0,816	0,122	0,058	0,236	0,10	0,320	0,290	
			Xylénol 1.3.4. Tétrachlorure de carbone.				
0,071	0,600	0,680	0,074	0,740	0,681	0,300	
0,154	0,242	0,221	0,111	0,290	0,368	0,170	
0,491	0,100	0,106	0,169	0,110	0,283	0,210	
0,844	0,110	0,050	0,236	0,126	0,363	0,290	

Interprétation des résultats et conclusions. — Les résultats obtenus permettent de faire de nombreuses remarques intéressantes que nous donnerons sous forme de conclusions détaillées :

— La méthode employée pour calculer la constante d'équilibre K_1 bimoléculaire par Coggeshall et Saier est douteuse et longue.

— Nous avons pu trouver une nouvelle méthode de détermination de K_1. C'est une méthode graphique très simple et très précise, basée sur le fait que la tangente à l'origine des courbes $\alpha = \alpha(C)$ vaut $-2/K_1$. Nous avons trouvé ce résultat par un calcul détaillé, qui établit la validité de cette formule aussi bien dans le cas d'une association bimoléculaire, que d'une association supérieure.

— Il est nécessaire d'introduire au moins deux constantes d'équilibre, l'une K_1 pour l'association bimoléculaire, l'autre K_c pour tous les autres équilibres polymériques. Dans ce cas, le calcul montre une bonne concordance entre la théorie et les résultats expérimentaux, dans tous les cas des substances expérimentées.

— On démontre en thermodynamique statistique que pour une substance non empêchée stériquement le rapport K_1/K_c des constantes est essentiellement inférieur à l'unité. Au contraire, pour une substance totalement empêchée, ce rapport est infini, puisqu'il ne peut plus subsister dans ce cas d'autres polymolécules que les bimolécules (61). Tous les phénols envisagés peuvent être considérés comme des substances moyennement empêchées, et dans tous les cas la constante K_1 est supérieure à K_c et vaut grossièrement $2K_c$. Ces substances sont donc toutes, y compris le phénol lui-même, plus proches des substances totalement empêchées que des substances non empêchées, telles que les alcools aliphatiques légers. On démontre aussi en thermodynamique statistique que les modèles les plus simples nécessitent l'introduction de deux constantes d'équilibre.

— Il semble donc que c'est l'encombrement stérique considérable causé par le radical phényle qui cause ce comportement si particulier.

— On peut classer entre eux le phénol et ses homologues de la manière suivante :

Le phénol et les deux xylénol 1.3.5 et 1.3.4, ainsi que les deux crésols méta et para, ont grossièrement mêmes constantes respectivement d'équilibre.

Le crésol ortho a un comportement analogue à celui de tous les xylénols substitués en ortho par rapport à l'hydroxyle.

Le xylénol 1.2.6 semble le plus empêché de tous. L'effet des substituants est donc maximum s'ils sont en ortho par rapport à l'hydroxyle phénolique, car ils contribuent alors mieux à l'empêchement stérique de la liaison hydrogène.

— Dans tous les cas, l'association inférieure se fait par complexes symétriques, car la loi de Güldberg et Waage ne se trouve pas vérifiée, quelles que soient les concentrations envisagées, dans l'hypothèse de l'existence de bimolécules asymétriques. Néanmoins, on peut admettre l'existence d'un petit nombre de telles molécules, la loi de Güldberg et Waage étant toujours vérifiée. Dans le cas particulier de l'alcool éthylique, cette compatibilité est vérifiée pour des solutions plus concentrées que dans le cas des phénols.

Il nous semble qu'il y a là un effet particulier de l'encombrement stérique, à savoir qu'il oriente l'association vers la formation de molécules symétriques ; cette disposition augmente en effet la distance qui sépare les groupements encombrants. Une étude des propriétés diélectriques des solutions doit permettre de préciser cet effet.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Le présent travail a pour objet une contribution à l'étude thermodynamique des solutions concentrées de non-électrolytes. La théorie des solutions parfaites ne permettant de décrire le comportement des solutions qu'entre certaines limites, nous avons repris la théorie des solutions régulières de Hildebrand et montré la possibilité d'étendre le domaine d'application expérimentale en donnant à un facteur énergétique le sens d'un paramètre. Ce modèle de solution n'introduit que des corrections enthalpiques par rapport à la loi de Raoult.

Nous avons proposé une nouvelle méthode, précise et rapide, pour la résolution graphique de l'équation de solubilité.

Nous avons étudié, par la thermodynamique et la spectroscopie, les solutions de divers phénols et de tétrachlorure de carbone, et établi leur structure : dans ces solutions la plus grande part des écarts aux lois des solutions parfaites peut être mise sur le compte de l'associa-

tion, c'est-à-dire sur l'existence en solution de complexes polymoléculaires en équilibre thermodynamique entre eux.

Nous avons établi localement l'origine des écarts résiduels.

La structure de ces solutions a été précisée par le calcul des constantes d'association inférieure et supérieure. Une méthode précise a été proposée à cet effet. Dans toutes les substances étudiées, soit le phénol, les trois crésols et les six xylénols, l'association intermoléculaire par liaison hydrogène se trouve en partie empêchée stériquement. Le xylénol 1.2.6, substitué dans les deux positions ortho par rapport à l'hydroxyle, a un comportement remarquable.

L'influence de l'encombrement stérique sur la symétrie de l'association a été envisagée.

Expérimentalement, nous avons établi la vitesse de cristallisation maxima des xylénols et montré qu'elle constitue un critère de pureté pour ces substances. Ceci nous a permis de mettre en évidence l'existence de certaines variétés énantiotropiques de quelques xylénols. Des mesures calorimétriques et dilatométriques nous ont permis de confirmer ces résultats.

Pour effectuer les mesures des pressions de vapeur, un appareil basé sur le principe de la méthode statique a été mis au point.

En spectroscopie, nous avons obtenu les spectres dans le proche infra-rouge des solutions des crésols et des xylénols dans le tétrachlorure de carbone. Ces mesures ont porté sur la région du premier harmonique de la vibration de valence de l'hydroxyle.

En thermodynamique, les courbes des pressions de vapeur saturante ont été tracées pour dix systèmes binaires.

Laboratoire de Chimie Industrielle
de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures,
Laboratoire de Chimie VI P. C. B., Paris.

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. H. Hildebrand et R. L. Scott. — *Solubility of Nonelectrolytes*, 1949. 18 à 28. Reinhold, New-York.
(2) F. M. Raoult. — *C. R*, 1887, **104**, 1430.
(3) E. Washburn. — *Trans. Am. Electrochem. Soc.*, 1912, **22**, 330.
(4) G. N. Lewis. — *Proc. Am. Acad.*, 1901, **37**, 49.
(5) M. Margules. — *Sitzungsber. Wien. Akad.*, 1895, **104**, 1243.
(6) (7) H. Seltz. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1934, **56**, 307.
(8) G. Scatchard. — *J. Amer. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 2426.
(9) H. Brusset et D. Bono. — *Bull. Soc. Chim. Franç.*, 1951, **18**, 568.
(10) J. J. Van Laar. — *Z. Physik. Chem.*, 1910, **72**, 723.
(11) F. Dolezalek. — *Z. Physik. Chem.*, 1908, **64**, 727.
(12) J. J. Van Laar et R. Lorenz. — *Z. anorg. allg. Chem.*, 1925, **146**, 42.
(13) J. H. Hildebrand. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 66.

(14) W. Heitler. — *Ann. Physik*, 1926, **80**, 630.
(15) G. Scatchard. — *Chem. Rev.*, 1931, **8**, 321.
(16) R. D. Vold. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1937, **59**, 1515.
(17) J. H. Hildebrand et R. L. Scott. — *Loc. cit.*, 433-434.
(18) H. Brusset et D. Bono. — *C. R.*, 1952, **234**, 1688.
(19) R. Dolique. — *Bull. Soc. pharm.*, 1932, **30**, 129.
(20) Sigdwick, Spurrel et Davies. — *J. Chem. Soc. Trans.*, 1915, 11.
(21) N. Joukowsky. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1934, **43**, 397.
(22) B. C. McEwen. — *Trans. Chem. Soc. Lond.*, 1923, **123**, 2279 et 2284.
(23) L. Vieth. — *Ph. Z.*, 1929, **30**, 126.
(24) D. C. Jones et H. F. Bettes. — *Trans. Chem. Soc. Lond.*, 1928, 1177.
(25) J. Errera et Sack. — *Tr. Far. Soc.*, 1938, **34**, 728 ; J. Errera, R. Gaspart et H. Sack. — *J. Chem. Phys.*, 1940, **8**, 63.
(26) E. G. Hoffmann. — *Z. Phys. Chem.*, 1943, B **53**, 179.
(27) I. Prigogine, V. Mathot et A. Desmyter. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1950, 548.
(28) I. Prigogine. — *Mém. Ac. Roy. Belg.*, Cl. Sc., 1943, **20**, fasc. 2.
(29) R. Mecke et J. Kreuzer. — *J. Phys. Chem.*, 1941, B **49**, 313.
(30) R. Mecke et H. Kempter. — *Naturwis.*, 1939, **27**, 583.
(31) J. Timmermans. — *Table des constantes*, Elsevier N.-Y., 1950, 459-462.
(32) J. Michel. — Thèse : *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1939, **48**, 105.
(33) F. Dreyer. — *Zeit. Phys. Chem.*, 1904, **48**, 467.
(34) M. Hasselblatt. — *Zeit. anorg. Chem.*, 1921, **119**, 325.
(35) M. Padoa. — *Atti della Accad. Lincei*, 1919, **28**, 240.
(36) J. H. Walton et A. Braun. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1916, **38**, 317-1161.
(37) P. Delvalle. — *Thèse Paris*, en instance de publication, 1955.
(38) G. Tamman. — *Zeit. anorg. Chem.*, 1935, **222**, 12.
(39) A. Pardee et W. Whitney. — *Ind. Eng. Chem.*, 1944, **36**, 595.
(40) Stevens. — *Ind. Eng. Chem.*, 1943, **35**, 655-660.
(41) L. et A. Kofler. — *Mikromethoden Innsbrück*, 1948, 196.
(42) M. Krahl. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 1425.
(43) Hret, Philippe et Bono. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1953, **62**, 436.
(44) J. Timmermans. — *Loc. cit.*, 225.
(45) J. Timmermans. — *Loc. cit.*, 459.
(46) J. H. Perry. — *Chem. Eng. Handb.*, Mc Graw-Hill, N.-Y., 1950, 365.
(47) J. Errera et P. Mollet. — *Nature*, 1936, **138**, 382.
(48) R. Freymann. — *C. R.*, 1937, **204**, 1063.
(49) Badger et Bauer. — *J. Chem. Phys.*, 1936, **5**, 839.
(50) J. Errera. — *Helvetia Chim. Acta*, 1937, **20**, 1373.
(51) Fox et Martin. — *Proc. Roy. Soc.*, 1937, A **162**, 419.
(52) Badger et Bauer. — *J. Chem. Phys.*, 1937, **5**, 605.
(53) R. Freymann. — *Thèse Paris*, 1933.
(54) I. Prigogine et A. Desmyter. — *Trans. Far. Sc.*, 1951, **47**, 1137.
(55) McKelvy et Simpson. — *J. Am. Chem. Sc.*, 1922, **44**, 105.
(56) A. Niini. — *Ann. Ac. Scient. Fennicæ*, 1940, A LV, 8
(57) Coggeshall et Saier. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 5414.
(58) D. Bono. — *C. R.*, 1956, **5**, 637.
(59) Pauling et Brocway. — *Proc. Nat. Acad. Sc.*, 1934, **20**, 336.
(60) Sidgwick. — *The covalent link*, N.-Y., 1933.
(61) Saroléa-Mathot. — *Trans. Far. Soc.*, 1953, **49**, nº 361, 1, 13.

LIVRES NOUVEAUX

Actions chimiques et biologiques des radiations, collection dirigée par M. Haissinsky. Première série. — I. — L. H. Gray. — Aspects physiques de la radiobiologie. — II. — M. Lefort. — Chimie des radiations des solutions aqueuses. Aspects actuels des résultats expérimentaux. — III. — W. M. Dale. — Modern Trends in Radiation-Biochemistry. Un vol. de 254 pages, avec 70 figures (17 × 25). Masson et Cie, éditeurs, Paris. Prix : 2 800 fr.

Les perspectives des applications pacifiques de l'énergie nucléaire mettent au premier plan de l'actualité scientifique la nécessité d'une connaissance étendue et approfondie des interactions des radiations ionisantes avec la matière, inerte et vivante. Il importe notamment de savoir comment l'énergie associée à ces radiations est dégradée lors de leur passage à travers divers corps. Quels sont les dégâts que ceux-ci subissent et quels sont les moyens de protection les plus efficaces à employer ? Comment, d'autre part, pourrait-on utilement transformer l'énergie rayonnée en énergie chimique, lumineuse ou électrique, et quels bénéfices pourrait-on en tirer en thérapeutique, en bactériologie ou en écologie ? Quel est le mécanisme intime de ces actions nuisibles ou bienfaisantes ?

Ces questions qui se posent, en réalité, depuis la découverte de la radioactivité, deviennent de plus en plus aiguës avec le développement des réacteurs nucléaires, des installations de haute tension, de l'emploi de sources radioactives telles que le radio-cobalt, le radio-strontium, le radio-phosphore, etc., de plus en plus intenses, et de l'introduction de plus en plus généralisée des méthodes et des techniques utilisant les indicateurs radioactifs, en physique, en chimie, en biologie et en médecine, dans l'industrie et l'agriculture.

On voit ainsi que le nombre des laboratoires de recherche où l'on se penche sur ces problèmes se multiplie, en même temps que croît rapidement le nombre des publications et des colloques, nationaux ou internationaux, qui leur sont consacrés. Il en résulte, comme pour toute jeune science en plein développement, une situation quelque

peu confuse, où même le spécialiste est parfois embarrassé lorsqu'il essaie de coordonner et de synthétiser les résultats acquis.

Le but de la collection « Actions chimiques et biologiques des Radiations », dirigée par M. Haïssinsky, est de parer à ces difficultés en offrant au lecteur des mises au point documentées et commentées par des spécialistes hautement qualifiés, sur tel ou tel autre aspect de la Chimie des Radiations, de la Radiobiologie, ou intéressant les fondements physiques de celles-ci.

Elle est inaugurée par une première série de trois mémoires qui traitent d'une façon approfondie, mais facilement accessible, des phénomènes fondamentaux, chimiques, physiques et biochimiques qui se produisent lorsque l'eau, les solutions aqueuses ou les tissus des organismes (riches en eau) sont soumis aux rayonnements ionisants. Une simple énumération des chapitres de ces mémoires est suffisante pour montrer la diversité des problèmes examinés et leur intérêt pour le physicien, le chimiste, le biologiste, le médecin et le technicien des questions nucléaires ou de leurs applications.

Divisions de l'ouvrage.

M. Haissinsky. — *Introduction.*

I. — L. H. Gray. — *Aspects physiques de la radiobiologie :*

1. Modes d'interaction du rayonnement et de la matière. — 2. Mesure et détermination de la dose. — 3. La localisation de l'énergie dissipée le long des trajectoires des particules. — 4. Transferts individuels d'énergie de la particule ionisante au milieu absorbant.

II. — M. Lefort. — *Chimie des radiations des solutions aqueuses. Aspects actuels des résultats expérimentaux :*

1. Développement de la chimie des radiations des solutions aqueuses. — 2. Aspects techniques de la radiochimie des solutions aqueuses. — 3. Actions des rayons ionisants sur l'eau. — 4. Décomposition de solutions d'eau oxygénée. — 5. Transformations radiochimiques des solutions de sels de fer. — 6. Oxydations de composés minéraux. — 7. Réductions provoquées par les rayons ionisants. — 8. Oxydation de composés organiques.

III. — W. M. Dale. — *Modern Trends in Radiations-Biochemistry :*

1. Controversial points concerning the primary act of energy dissipation in liquids. — 2. Chromosome breakage by chemical agents. — 3. The indirect action of radiation. « Dilution » and « Protection » Effects. — 4. Deamination of amino acids and similar nitrogen compounds. — 5. Radiation effects on sulphur containing compounds. — 6. Radiation effects on nucleic acids. — 7. Effects of radiations on bacteria. — 8. Speculative connections between primary events and

biological end effect. — 9. Hydrogen peroxide and the oxygen effect. Index des auteurs. — Index des matières.

P. I.

Handbook of Chemistry and Physics, par Charles D. Hodgman, 38e édition (1956). Un volume de 3 156 pages. Editeur : Chemical Rubber Publishing, Cleveland, Ohio, U. S. A.

Il est difficile de faire paraître un compte rendu de ce livre qui est bien connu de tous les Chimistes et de tous les Physiciens.

Chaque année, l'auteur, avec la contribution de nombreux collaborateurs qualifiés, fait paraître une nouvelle édition de ces tables de constantes en y apportant les corrections et les modifications nécessitées par le développement de la Physique et de la Chimie. On peut signaler, en particulier, que la 38e édition contient de nouvelles tables concernant les potentiels d'oxydation, les potentiels d'ionisation, les constantes diélectriques de l'eau, les moments dipolaires, les coefficients d'activité, etc.

Imprimé sur papier bible, l'ouvrage, qui comprend plus de 3 000 pages, est d'une consultation aisée et rend d'éminents services à tous ceux qui s'intéressent à la Physique et à la Chimie.

A. W.

Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), 4e édition, par E. Müller assisté de O. Bayer, H. Meerwein et K. Ziegler, tome III, Physikaliche Forschungs methoden, Partie 2. Un vol. 1078 pages, 507 figures, Georg Thieme, Stuttgart, 1955. Prix : D. M. 186.

Dans la nouvelle édition de l'encyclopédie des méthodes de Chimie organique de Houben-Weyl éditée par E. Müller, il était indispensable qu'un tome fut consacré aux méthodes physiques de recherches qui jouent un rôle de plus en plus important. Le tome III, partie 2, qui vient de paraître, est justement consacré aux méthodes optiques, électriques, magnétiques et acoustiques. Les 21 chapitres qui composent ce tome sont d'inégale importance et ont été rédigés par des spécialistes éminents dont certains travaillent dans l'industrie chimique (Badischen Anilin-und Sodafabrik A. G., Farbewerke Hoechst A. G. et Farbenfabriken Bayer A. G.).

On peut tout particulièrement signaler le chapitre XVI sur l'absorption des radiations visibles et ultraviolettes (par le Professeur Docteur M. Pestemer et le Docteur D. Brück) qui, illustré de 250 spectres avec interprétation théorique, sera très utilement consulté par le chimiste organicien.

Le chapitre XVIII, sur la spectrographie infra-rouge (par le Docteur H. Noyer), donne bien l'état actuel de l'emploi de cette méthode pour l'analyse et l'identification des substances organiques ainsi que la détermination de la constitution.

Le chapitre XX est consacré à la magnéto-chimie (par le Professeur Docteur E. Müller), méthode particulièrement importante dans le domaine de la Chimie des radicaux libres.

Il est impossible de donner un aperçu de tous les chapitres qui traitent de la polarimétrie, de la réfractométrie, de la fluorescence et de la phosphorescence, de la diffraction des électrons et des rayons X, de l'absorption des ondes hertziennes, de la spectrographie Raman, de l'emploi des ultra-sons, etc...

Cette rapide énumération montre l'importance de ce nouveau tome, qui doit rendre les plus grands services aux chimistes organiciens, en complétant les tomes déjà parus.

A. W.

Les gaz inertes. L'hydrogène. Les halogènes, par P. Laffitte et H. Brusset. Un volume de 396 pages, avec 122 figures et nombreux tableaux (17,5 × 25). Masson et Cie, éditeurs. Paris, 6e. Broché : 3 600 fr. Cartonné toile : 4 200 fr.

Il s'agit d'un ouvrage d'enseignement écrit non seulement pour les candidats à la licence ès sciences physiques et à l'agrégation de l'enseignement secondaire, ainsi que pour les élèves des écoles nationales de chimie et des grandes écoles d'ingénieurs (ou même pour les candidats à ces écoles), mais encore pour tous ceux qui désirent connaître l'essentiel des divers problèmes relatifs aux substances étudiées. De par sa conception et par la manière dont il a été réalisé, il rendra aussi certainement des services aux professeurs et aux chercheurs des laboratoires.

Ce livre a été en effet conçu d'une manière moderne et n'est pas un simple recueil ou une émunération sèche de procédés de préparations et de propriétés physiques et chimiques. Au contraire les phénomènes étudiés sont interprétés d'après les conceptions modernes. Les questions anciennes ou périmées, ou ne présentant même qu'un intérêt historique, sont souvent à peine signalées ou même parfois omises, tandis que des sujets récents ont reçu un développement relativement important. C'est ainsi, par exemple, que l'on trouvera mention d'un certain nombre de réactions nucléaires ; que des paragraphes ont été réservés aux nouveaux dérivés du fluor ; que non seulement le tritium, mais aussi les halogènes radioactifs ont été l'objet de développements d'autant plus importants que leurs applications sont actuellement en plein essor. Les structures des molécules gazeuses, ainsi que celles des solides, sont précisées, de même que la

nature des liaisons chimiques, pour lesquelles ont été utilisées, autant que possible, les données les plus récentes, en particulier celles fournies par les structures moléculaires.

Les auteurs ont pris un soin tout particulier à la sélection des constantes physiques et thermodynamiques, en recherchant pour toutes celles qui ont été données — et elles sont nombreuses — les données les plus précises et les plus récentes. A ce point de vue cet ouvrage peut servir de véritable table de constantes pour toutes les substances étudiées, et remplacer ainsi les anciennes données et valeurs numériques plus ou moins périmées.

L'étude des propriétés chimiques a été faite en utilisant les résultats de la thermodynamique et de la cinétique. Les réactions en phase aqueuse ont souvent été interprétées à l'aide des notions de pH et de potentiel d'oxydo-réduction.

En résumé cet ouvrage, dont il n'existe aucun équivalent tant en France qu'à l'étranger, et qui à un certain point de vue peut être considéré comme intermédiaire entre les livres classiques d'enseignement et les grands traités, rendra certainement de grands services à un large public.

P. I.

Qualitative organic analysis and scientific method (Analyse qualitative organique et méthode scientifique), par A. Mc Gookin. Chapmann and Hall, éditeurs, 1955, 155 pages. Prix : $ 15.

Ce livre est destiné à servir de guide aux étudiants qui abordent l'étude de l'analyse qualitative organique. L'auteur rappelle tout d'abord que l'identification d'une substance organique ne peut être le résultat d'essais effectués au hasard, pas plus qu'elle ne saurait être réduite à la simple consultation d'une table. Le champ à étudier est en effet très complexe et l'étudiant même s'il possède de bonnes connaissances de base devra procéder pour diriger ses recherches selon une méthode scientifique qui procède en trois étapes : l'expérience, l'observation, la déduction. L'expérience débute par l'examen de l'aspect du composé, et de ses propriétés physiques, avant d'aborder l'action des principaux réactifs fonctionnels habituels. L'auteur, à ce propos, déconseille pour les débutants l'utilisation des réactions colorées, trop sensibles. L'observation attentive et impartiale résulte des faits observés et non des idées préconçues ; ces faits devront être consignés immédiatement et d'une façon détaillée sur le cahier de laboratoire. La déduction finale résulte du faisceau d'observation précédent, où toutes les preuves obtenues doivent être concordantes. Un essai unique ne possède aucune signification.

Les deux derniers chapitres traitent de la préparation des composés

d'identification, des dérivés et des propriétés générales des composés organiques. La classification de ceux-ci est basée sur le schéma de séparation suivant : 1) acides, 2) bases, 3) produits neutres subdivisés en composés ionisables et non ionisables (hydrolysables ou non).

Ce livre s'applique pour une grande part à l'étude de l'emploi d'une méthode scientifique relative à l'analyse qualitative organique. Chaque chapitre débute par une partie philosophique, peut-être trop développée pour le débutant qui risque de s'y perdre ; elle s'appuie sur des exemples et des raisonnements pris souvent en dehors de l'analyse chimique et de nombreuses citations d'auteurs très divers sont proposées au lecteur.

Cet ouvrage ne possède toutefois pas de tables donnant les caractéristiques des dérivés d'identification ni d'indications générales de mode opératoire et ne dispense pratiquement pas de la consultation d'un ouvrage de type classique.

Les déterminations analytiques indiquées portent sur des quantités relativement importantes (0,5 g pour les solubilités, 0,2 g pour les recherches élémentaires...) qui devraient être prises beaucoup plus faibles dès le départ pour l'entraînement des jeunes étudiants.

Ce livre, toutefois bien étudié, peut donner d'utiles leçons de philosophie scientifique, apporter quelque rigueur dans le raisonnement analytique, en prévenant par avance des erreurs couramment commises par les débutants. Il présente, de plus, une large vue sur le champ de la chimie organique et, par là, mérite d'être diffusé.

Paul Cadiot.

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1956, 3e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 2365, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3437. — 11-1956.

EFFETS ACCÉLÉRATEURS OU INHIBITEURS D'HYDROCARBURES ET D'ALCOOLS EN SOLUTION AQUEUSE SUR L'OXYDATION DE $FeSO_4$ PAR LES RAYONNEMENTS IONISANTS (*)

Par Catherine VERMEIL

SOMMAIRE

I. Introduction. Point de départ du travail.

II. Résultats expérimentaux.

A. — *En présence d'air.*

1) Conditions expérimentales.
2) Etude quantitative avec le cyclohexane et le benzène. Rayons X et γ.
3) Etude qualitative avec divers hydrocarbures aliphatiques saturés ou aromatiques.
4) Résultats des irradiations aux rayons α.
5) Expériences avec barbotage d'air ou d'oxygène.

B. — *En absence d'air. Irradiations aux rayons* γ.

1) Technique du dégazage et des analyses de gaz.
2) Irradiations en présence de cyclohexane.
3) Irradiations en présence de benzène.
4) Irradiations en présence de butanol primaire.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 24 avril 1956.

lication périodique bimestrielle.

III. Données chimiques et radiochimiques nécessaires a la discussion des résultats expérimentaux.

A. — *Radiochimie des sels de fer.*

B. — *Le réactif de Fenton*

C. — *Action des rayonnements ionisants sur les hydrocarbures liquides, anhydres ou en solution aqueuse, notamment sur le benzène.*

IV. Interprétation des résultats.

A. — *En présence d'air.*

B. — *En absence d'air.*

Conclusion.

CHAPITRE PREMIER

Introduction.

On sait que les solutions aqueuses de sel de Mohr ou de sulfate ferreux constituent, à la suite des travaux de Fricke (1), puis de Miller (2) (3), le dosimètre chimique le plus utilisé en chimie des radiations ionisantes ; c'est à l'occasion de son emploi que nous avons entrepris cette étude, à la suite d'une observation fortuite : des rendements d'oxydation très élevés — et reproductibles — étaient obtenus lorsque la solution à irradier était contenue dans des ampoules scellées où avaient pénétré, lors du scellement au chalumeau, des traces de gaz de combustion. Harker (4) avait signalé, dès 1934, que de petites quantités de composés organiques ou minéraux accéléraient ou retardaient la radio-oxydation des ions ferreux par les rayons γ, par les α du radon et enfin, à un moindre degré, par les rayons X. Il rapprochait ses expériences des travaux de Crabtree et Cramer (5) montrant que la radio-

(1) H. Fricke et S. Morse, *Phil. Mag.*, 1929, **7**, 129.
(2) N. Miller et J. Wilkinson, *Far. Soc. Dis.*, 1952, **12**, 50.
(3) On trouvera une bibliographie complète sur la dosimétrie au sulfate ferreux dans la monographie de N. Miller, *Actions chimiques et biologiques des radiations*, 2e série, chapitre III, Masson, éd., 1956, 162, 176, 182, 210.
(4) G. Harker, *Nature*, 1934, **133**, 378.
(5) H. G. Crabtree et W. Cramer, *Proc. Roy. Soc.*, 1933, B **113**, 226 et 238.

sensibilité de cellules vivantes pouvait être considérablement modifiée par des changements provoqués dans la constitution chimique du milieu environnant.

L'effet accélérateur a été étudié plus récemment de façon quantitative par Dewhurst ([6]) pour les alcools aliphatiques et par Hart ([7]) pour l'acide formique. Ce dernier travail très complet s'intégrait du reste dans une analyse détaillée de la radiochimie de solutions aqueuses d'acide formique, tandis que Dewhurst n'a étudié que le stade initial du phénomène et seulement avec les rayons γ du radio-cobalt. Le cas de l'acide formique est assez particulier, puisque son oxydation conduit finalement à la formation de CO_2 ; d'autre part, Dewhurst n'ayant pas observé d'inhibition, son interprétation ne pouvait être que partielle.

En effet, en collaboration avec Haïssinsky et Cottin ([8]), nous avons montré que le phénomène avait lieu également avec les hydrocarbures ; nous avons pu observer en outre que l'influence de ces corps — et des alcools aliphatiques — était inversée pour de fortes doses d'énergie : après l'augmentation initiale du rendement d'oxydation, on observe une importante inhibition ([9]). La même substance peut ainsi, selon les conditions, sensibiliser la radio-oxydation ou protéger la solution ferreuse irradiée.

Des rendements initiaux particulièrement élevés avaient été obtenus dans le cas du cyclohexane et du benzène ; on sait d'autre part que l'action des rayonnements ionisants sur le benzène en phase gazeuse, liquide, ou en solution aqueuse, a fait l'objet de nombreux travaux. Le benzène et le cyclohexane constituent en outre des molécules très simples, parfaitement symétriques, auxquelles on ne peut faire subir qu'un nombre limité et bien défini de transformations chimiques. Ces différentes considérations nous les ont fait choisir pour une étude systématique.

Il peut sembler présomptueux d'étudier quantitativement des solutions aqueuses mixtes de fer et de benzène puisqu'aucun des mécanismes actuellement proposés ne rend compte de façon satisfaisante des faits observés pour chacun des deux corps dissous séparément. Les mécanismes primaires de radiolyse de l'eau pure sont eux-mêmes l'objet d'importantes discussions théoriques. On pouvait néanmoins espérer que l'irradiation de systèmes complexes fournirait des éclaircissements sur ces mécanismes primaires en éliminant, du fait même de cette complexité, des mécanismes inadéquats.

Nous présenterons tout d'abord les résultats expérimentaux ; avant de chercher à les interpréter, nous résumerons aussi brièvement que

---

([6]) H. A. Dewhurst, *Trans. Far. Soc.*, 1952, **48**, 905.
([7]) E. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 4174.
([8]) C. Vermeil et M. Cottin, *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 24.
([9]) M. Cottin, M. Haïssinsky et C. Vermeil, *C. R.*, 1952, **235**, 1952.

possible l'état d'avancement des études chimiques et radio-chimiques poursuivies sur les solutions aqueuses de fer et de substances organiques afin de dégager, parmi toutes les réactions rendues possibles par le grand nombre de produits présents, celles qu'il est légitime de considérer comme prépondérantes en chimie des radiations.

CHAPITRE II

Résultats expérimentaux.

Irradiations en présence d'air de solutions ferreuses contenant des hydrocarbures.

Conditions expérimentales. — La tension de vapeur élevée de ces corps, leur faible solubilité dans l'eau (10^{-3} M pour le cyclohexane), pose un problème pratique pour des irradiations de longue durée dans des récipients incomplètement bouchés : leur concentration diminue au cours du temps et devient bientôt négligeable. Pour obvier à cet inconvénient, les irradiations ont été effectuées en présence d'un excès d'hydrocarbure, de telle sorte que la phase aqueuse en soit saturée pendant toute la durée de l'irradiation. La figure 1 montre que, pour de courtes irradiations, l'oxydation mesurée dans la phase aqueuse saturée en cyclohexane, ne change pas lorsque celle-ci est surmontée d'une phase organique. D'autre part, lorsque les deux couches sont en présence, l'agitation par un dispositif magnétique pendant l'irradiation ne modifie pas non plus le rendement. En outre, le phénomène reste qualitativement le même avec des rayons γ dirigés parallèlement à la surface de séparation des deux liquides, avec des rayons X perpendiculaires à cette même surface, et avec les rayons α du polonium distribué de façon homogène à l'intérieur du liquide irradié. On peut donc admettre que les résultats obtenus concernent uniquement la phase aqueuse constamment saturée en hydrocarbure par la mince couche organique (0,1 cm^3) surnageante. Dans ces conditions, les résultats sont bien reproductibles, même pour de longues irradiations, si toutefois celles-ci ne sont pas interrompues de trop fréquentes coupures ; l'importance de ces interruptions est mise en évidence par la figure 2. On voit que, pour des doses correspondant à l'inhibition, elles ont pour effet d'augmenter l'oxydation, comme si l'interruption avait placé à nouveau le système dans ses conditions initiales.

Les expériences en présence d'air ont été effectuées à la pression atmosphérique à une température comprise entre 17° et 20°. Dans une première série d'expériences, la concentration de l'oxygène dans les

solutions irradiées n'était réglée que par la libre diffusion de l'oxygène de l'air dans la phase liquide. Nous pensions, au premier stade de nos expériences, que la vitesse de cette diffusion était assez grande pour renouveler à chaque instant l'oxygène consommé par la réaction, puisqu'une diminution d'un facteur 100 de la surface de séparation air-phase liquide, obtenue par un étranglement capillaire des tubes d'irradiation, était sans effet sur le rendement d'oxydation (fig. 3). Cependant, nous avons ultérieurement constaté que, si on fait barboter de l'air pendant toute la durée de l'irradiation, le rendement reste élevé et pratiquement proportionnel à la dose jusqu'à complète oxydation. Ce résultat, sur lequel nous reviendrons plus loin, montre que la concentration en oxygène diminuait au cours des irradiations, soit parce que la vitesse de consommation de l'oxygène était supérieure à sa vitesse de diffusion, soit parce que l'irradiation forme des produits volatils (H_2, CH_4, C_2H_2, etc.) qui, au lieu de s'accumuler, sont chassés par le courant d'air. Quoiqu'il en soit, le barbotage d'air supprime les perturbations apportées par les interruptions ; l'augmentation de l'oxydation, lorsque l'irradiation est fréquemment interrompue, s'explique également par l'une ou l'autre de ces deux interprétations.

Les rayonnements γ utilisés pour les irradiations provenaient tout d'abord de 400 millicuries de radium filtrés par 1 mm de platine de façon à absorber les rayonnements β et γ mous (au-dessous de 100 kev). Les solutions irradiées recevaient une dose maximum de $26 . 10^{15}$ ev/cm^3/heure. Après l'installation d'une source de 27 curies de radio-cobalt précédemment décrite ([10]), nous avons pu disposer d'un émetteur de rayons γ d'énergie mieux définie (1 et 1,3 Mev) donnant une dose maximum de $1{,}39 . 10^{18}$ ev/cm^3/heure. Les rayons X étaient produits par un tube démontable Holweck, décrit par Lefort ([11]), fonctionnant sous une tension moyenne de 30 kv avec une anticathode en molybdène. La longueur d'onde moyenne de ce rayonnement était de 1,15 Å, correspondant à un fond continu assez important pour la raie K_α de Mo qui est de 0,7 Å.

Le polonium a été utilisé comme émetteur α en le dissolvant dans la solution irradiée ; il était préparé par dépôt électrolytique sur or selon la technique récemment mise au point au laboratoire ([12]). Les rayons α du polonium sont bien monocinétiques ; leur parcours moyen dans l'eau est de 32 μ.

L'énergie absorbée a été mesurée dans le cas des rayons γ et X par dosimétrie chimique à l'aide de $FeSO_4$. La valeur absolue du rendement d'oxydation des solutions ferreuses oxygénées a longtemps été l'objet

([10]) A. Chapiro, M. Cottin, M. Haïssinsky, M. Magat et C. Vermeil, *J. Phys. Rad.*, 1953, **14**, 687.
([11]) M. Lefort (thèse, Paris, 1950), *J. Chim. Phys.*, 1950, **47**, 633.
([12]) M. C. Anta et M. Lefort, *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 29.

de controverses ; par suite, cependant, de l'accumulation des résultats expérimentaux, on a pu montrer d'une part que ce rendement variait avec la qualité du rayonnement employé. D'autre part, pour les rayons γ de ^{60}Co, la valeur (*) G = 20,5 a été finalement abandonnée, grâce aux mesures calorimétriques rendues possibles par les sources très intenses

Fig. 1.

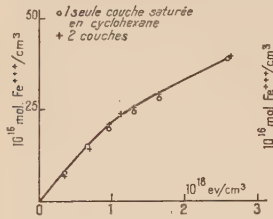


Fig. 2.

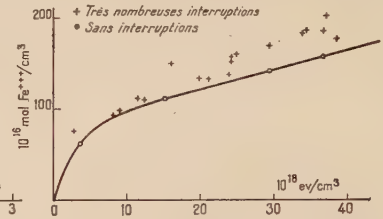


Fig. 3.

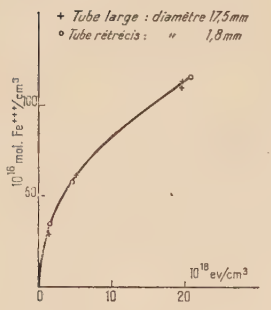


Fig. 4.

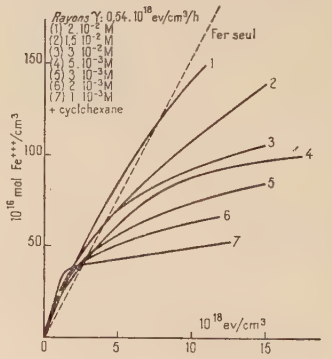


Fig. 1. — Rayons X : 21,2. 10^{18} ev/cm³/h.
$[Fe^{++}]_0 = 10^{-3}$ M + cyclohexane = 60. 10^6 molécules cm³ = 392 mg/litre.
Nous avons choisi, pour cette figure et les suivantes, des unités qui permettent d'obtenir rapidement le rendement en unités G, nombre n de molécules vraies transformées par 100 ev, soit $n.10^{16}$ molécules pour 1.10^{18} ev.

Fig. 2. — Influence des interruptions.
Rayons γ : 0,54. 10^{18} ev/cm³/h. $[Fe^{++}]_0 = 5.10^{-3}$ M + cyclohexane.

Fig. 3. — Variation de la surface de séparation des phases gazeuses et liquides.
Rayons γ : 1,4. 10^{18} ev/cm³/h. $[Fe^{++}]_0 = 5.10^{-3}$ M + cyclohexane.

Fig. 4. — Effet de la concentration initiale en ions Fe^{++}.

dont on dispose maintenant. On tend de plus en plus à admettre en milieu acide H_2SO_4 de concentrations comprises entre 0,1 N et 3 N un

(*) Le rendement G d'une transformation radiochimique s'exprime, par analogie avec le rendement photochimique γ, par le nombre de molécules vraies transformées par une énergie de 100 ev.

rendement $G = 15{,}6 \pm 0{,}5$ ([13]) ([14]) et c'est cette valeur que nous avons adoptée. Pour les rayons X dont nous disposions, le rendement G est de 14,15, selon les résultats d'une dosimétrie absolue du tube à rayons X par Cottin et Lefort ([15]). Pour les rayons α on tenait compte de la décroissance de ^{210}Po (période 138,4 jours).

Les hydrocarbures utilisés dans nos premières expériences avaient été distillés au laboratoire après lavage avec des solutions ferreuses et ferriques ; d'autres échantillons à 99,9 p. 100 provenant de la Phillips Petroleum Company ont donné des résultats rigoureusement identiques aux premiers. Nous avons utilisé du sulfate ammoniacal ferreux ou ferrique R. P. ; de l'acide sulfurique R. P. ; l'eau était tri-distillée, sur permanganate, puis sur baryte, la dernière distillation étant effectuée dans un appareil en quartz. La conductivité de l'eau obtenue servait de contrôle pour sa pureté et était en moyenne de 1.10^{-6} mho.cm^{-1}. Les ampoules à irradiation étaient en pyrex, de diamètre variable (entre 1 et 2 cm de diamètre intérieur) selon les conditions d'irradiation ; la dose absorbée par un volume donné était mesurée pour chaque série de tubes par dosimétrie chimique au sulfate ferreux. Les ions Fe^{++} étaient dosés par cérimétrie avec de l'orthophénantroline comme indicateur et les ions Fe^{+++} étaient mesurés par l'absorption de leurs solutions au spectrophotomètre Unicam, à 304 mμ ($\varepsilon = 2\,140$). Dans tous les cas les dosages ont été faits relativement à des solutions témoins pour tenir compte d'une éventuelle absorption des corps organiques introduits, notamment dans le cas du benzène. Les produits organiques formés n'ont pas gênés le dosage, qui a été plusieurs fois contrôlé en outre par stilli-réaction au sulfocyanure de potassium. Toutes les irradiations en présence d'air ont été effectuées en milieu H_2SO_4 environ 0,8 N, acidité habituellement adoptée pour la dosimétrie au sulfate ferreux.

Résultats expérimentaux avec le cyclohexane ou le benzène (rayons γ et X). — Influence de la concentration initiale en Fe^{++}. — En présence de cyclohexane ou de benzène, le rendement G, exprimé en nombre de molécules transformées pour une énergie absorbée de 100 ev, d'oxydation de Fe^{++} peut varier approximativement de 100 à 1 selon la concentration initiale en fer, l'intensité et la dose. Pour une intensité donnée, le rendement initial est d'autant plus élevé que la concentration initiale des ions Fe^{++} est faible ; la diminution consécutive est également plus marquée, de telle sorte que l'oxydation produite par l'irradiation d'une solution très concentrée est peu modifiée par la

([13]) C. J. Hochanadel et J. A. Ghormley, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 880.
([14]) R. M. Lazo, H. A. Dewhurst et M. Burton, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 1370.
([15]) M. Cottin et M. Lefort, *J. Chim. Phys.*, 1956, **53**, 267.

présence de benzène ou de cyclohexane (fig. 4) (*). Même lorsque l'oxydation est fortement inhibée, elle est totale pour une dose suffisamment élevée entre 5.10^{-4} M et 2.10^{-2} M. Nous avons pu montrer par l'irradiation de mélanges Fe^{++} et Fe^{+++} que l'inhibition n'était pas due à la réduction inverse des ions ferriques formés au cours de l'irradiation (fig. 5). L'allure des courbes d'oxydation en fonction de la dose est uniquement déterminée par la concentration initiale en ions Fe^{++}.

Rôle du débit (dose-rate) de l'irradiation. — Si, maintenant constante la concentration ferreuse initiale, on fait varier la quantité de l'énergie absorbée par unité de temps en effectuant les irradiations à des distances variables de la source, on constate que ces variations ont peu d'influence sur le rendement initial. Par contre, elles modifient beaucoup l'inhibition qui est d'autant plus marquée que l'intensité est plus forte, de telle sorte que, pour de faibles intensités, le rendement reste, jusqu'à complète oxydation, de beaucoup supérieur à celui du fer seul (fig. 6, 7). Lorsqu'on fait varier également la nature de la source, les irradiations avec les rayons γ du radium conduisent à des résultats pratiquement identiques à ceux obtenus par irradiation au cobalt 60. Les rayons X mous donnent des résultats comparables, quoiqu'un peu différents, probablement à cause du gradient d'absorption de l'énergie à travers la solution : la figure 8 montre que, selon l'intensité utilisée, l'irradiation conduit en présence de benzène, à une oxydation supérieure ou inférieure au cas où le fer est seul en solution.

Variation du rendement initial avec la concentration en hydrocarbure. — Dans les expériences ci-dessus la phase aqueuse était constamment saturée en hydrocarbure ; lorsqu'on diminue la concentration en benzène ou en cyclohexane, l'influence accélératrice est diminuée. L'importance de l'évaporation et la nécessité d'assurer une pression constante en oxygène ont limité cette étude aux courtes irradiations et aux rayons X, sans pouvoir modifier la concentration dans le cas de l'inhibition. La teneur en benzène des solutions diluées a pu être contrôlée par microdosage colorimétrique, en transformant l'hydrocarbure en méta-dinitro benzène avant et après l'irradiation ; mais l'évaporation est trop importante pour qu'on puisse en tirer des renseignements sur la consommation en benzène. L'augmentation du rendement croît linéairement avec le logarithme de la concentration initiale en cyclohexane ou en benzène jusqu'à une limite correspondant approximativement à la valeur de leurs solubilités respectives dans

(*) Ce fait a été également observé par Dewhurst et par Hart ; d'après nos propres expériences, ce résultat doit pouvoir être généralisé ; les solutions de sel de Mohr utilisées pour la dosimétrie chimique sont moins sensibles aux impuretés si leur concentration en fer est élevée, par exemple 5.10^{-3} M.

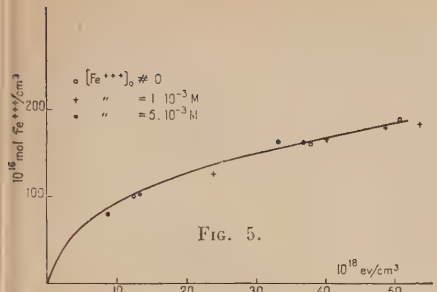


Fig. 5.

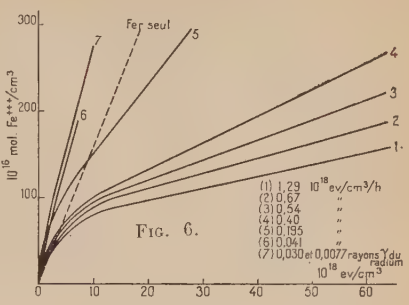


Fig. 6.

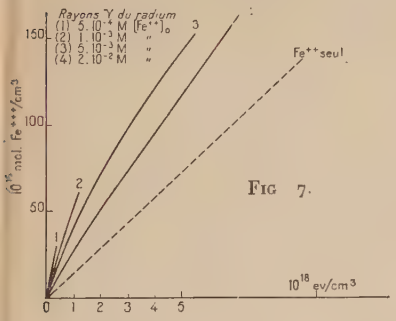


Fig. 7.

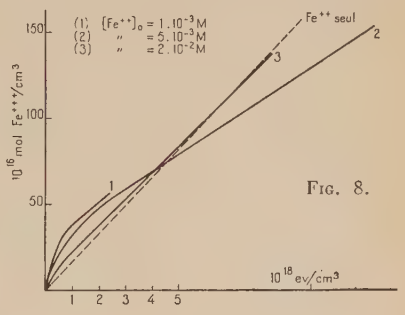


Fig. 8.

Fig. 5. — Les ions Fe+++ sont sans effet sur le rendement d'oxydation des ions Fe++.
Rayons γ : 0,54. 10^{18} ev/cm^3/h. [Fe++]$_0$ = 5. 10^{-3} M + cyclohexane ; [Fe+++]$_0$ = 0 ; [Fe+++]$_0$ = 1. 10^{-3} M ; [Fe+++]$_0$ = 5. 10^{-3} M.

Fig. 6. — Rayons γ. Diverses intensités. [Fe++]$_0$ = 5. 10^{-3} M cyclohexane ; ^{60}Co.

Fig. 7. — Diverses concentrations initiales en fer + benzène.

Fig. 8. — Diverses concentrations initiales en ions Fe++ + benzène. Rayons X : 17,2. 10^{18} ev/cm^3/h.

H_2SO_4 0,8 N (fig. 9). Rappelons que Dewhurst a observé la même relation : le rendement initial d'oxydation du fer est proportionnel au logarithme de la concentration en éthanol entre 10^{-4} M et 10^{-2} M. Hart au contraire, trouve que le rendement initial est directement proportionnel à la concentration en acide formique.

Effet prolongé. — Pour des concentrations ferreuses initiales égales ou inférieures à 5. 10^{-4} M, irradiées aux rayons X, l'oxydation se poursuit alors que l'irradiation a cessé. Cet « effet prolongé » peut atteindre 25 p. 100 du rendement et dure 15 à 20 minutes environ

après la fin de l'irradiation. Cette oxydation particulière n'a pas été observée aux rayons γ, soit à cause du laps de temps nécessaire entre la fin de l'irradiation et le dosage, soit parce que la dose d'énergie absorbée par unité de temps est plus faible avec la source de rayons γ dont nous disposions. Rappelons ici que cet effet prolongé n'est pas observé pour ces débits dans le cas de l'oxydation de solutions ferreuses pures à l'air ; un effet prolongé a été signalé dans l'oxydation de Fe^{++} en solutions très diluées (10^{-4} M) en présence et en absence d'air. Il a été considéré par Dainton et Sutton ([16]) comme une preuve de la formation d'eau oxygénée moléculaire en absence d'air dans l'eau irradiée ; son étude cinétique permettrait une mesure de $G_{H_2O_2}$, selon ces mêmes auteurs.

Irradiations de benzène et de cyclohexane purs anhydres ou en solutions aqueuses. — Par irradiation de ces hydrocarbures secs à l'air il se forme parmi les produits d'oxydation des dérivés stables susceptibles d'oxyder des ions ferreux lorsqu'on agite les échantillons irradiés avec une solution ferreuse. Il nous semble légitime d'admettre que ces produits, qui réduisent l'iodure de potassium, sont essentiellement constitués de peroxydes. Cette hypothèse est conforme aux résultats de N. Bach ([17]) qui, par une méthode au chlorure de titane, a pu différencier (sans les isoler toutefois) parmi les produits de la radio-oxydation de différents hydrocarbures liquides (*n* heptane, isooctane, cyclohexane, toluène, benzène) des peroxydes du type R_1OOR_2, ROOH et H_2O_2.

Lorsqu'on irradie de l'eau ou de l'acide sulfurique 0,8 N en présence de benzène ou de cyclohexane, le rendement en oxygène actif (peroxydes organiques + eau oxygénée mesurés par l'iodure de potassium) est initialement augmenté relativement à l'eau pure ou à H_2SO_4 0,8 N. Mais si on n'assure pas, par barbotage d'air, un apport suffisant en oxygène, ce rendement diminue et peut même s'annuler complètement aux fortes intensités. Par exemple, en présence de cyclohexane, l'irradiation aux rayons γ de ^{60}Co, à la dose de $1{,}29.10^{13}$ ev/cm³/heure, ne permet pas d'augmenter la concentration en oxygène actif au delà de 8.10^{16} moles/cm³. Cet « état stationnaire » est analogue à celui qu'on observe pour l'oxydation des ions Fe^{++} aux rayons X en présence de butanol : le rendement de l'oxydation radio-chimique, tout d'abord augmenté par la présence de l'alcool, décroît ensuite jusqu'à s'annuler complètement. Nous nous bornerons à noter cette similitude de comportement. En effet, l'oxydation des hydrocarbures anhydres ou en solution aqueuse par les rayonnements ionisants pose de nombreux problèmes pratiques et théoriques, souvent voisins d'ailleurs de ceux de la combustion thermique ; il va de soi que cette question constitue

([16]) F. S. Dainton et H. C. Sutton, *Trans. Far. Soc.*, 1953, **49**, 1011.
([17]) N. A. Bach, *Sbornik Rabot po radiatzonnoï khimii*, 1955, Moscou, 145.

à elle seule un vaste domaine d'explorations nouvelles et nous n'avons pas pu l'approfondir.

Influence de la structure de l'hydrocarbure. — Nous avons limité notre étude au cas d'hydrocarbures liquides pour ne pas avoir à modifier les conditions expérimentales ; d'autre part, nous n'avons pas pour-

Fig. 9.

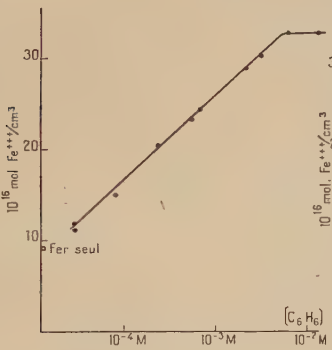


Fig. 10.

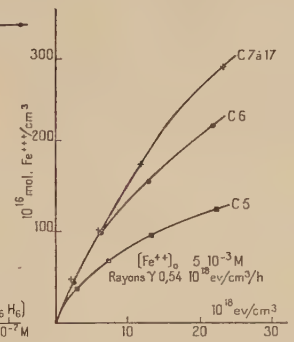


Fig. 11.

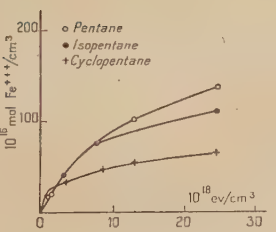


Fig. 12.

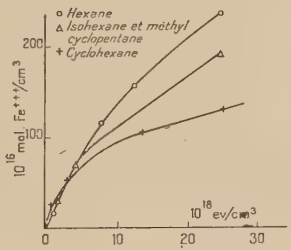


Fig. 9. — Influence de la concentration en benzène. Rayons X, dose : $0{,}66.10^{18}$ ev/cm³. $[Fe^{++}]_0$ 10^{-3} M.

Fig. 10. — Divers hydrocarbures aliphatiques à chaîne droite. Rôle du nombre d'atomes de carbone.

Fig. 11. — Divers hydrocarbures saturés en C_5. Rayons γ : $0{,}54.10^{18}$ ev/cm³/h. $[Fe^{++}]_0 = 5.10^{-3}$ M.

Fig. 12. — Divers hydrocarbures saturés en C_6. Rayons γ : $0{,}54.10^{18}$ ev/cm³/h. $[Fe^{++}]_0 = 5.10^{-3}$ M.

suivi les expériences avec ceux qui, comme les xylènes, la tétraline ou les dérivés éthyléniques, induisent déjà à l'air une oxydation non négligeable des ions ferreux. Lorsque les irradiations sont effectuées en présence d'hydrocarbures différents, la concentration en corps orga-

nique dans la phase aqueuse saturée peut varier beaucoup; or, nous avons vu précédemment l'action de cette concentration sur l'augmentation du rendement. Il était donc à craindre qu'on ne puisse pas comparer entre eux les effets, à des solubilités, et donc à des concentrations différentes, de substances diverses. En fait, comme nous avons pu le montrer par l'étude cinétique de ces réactions (voir chapitre V), la réactivité de la substance organique étudiée dépend de l'énergie de dissociation de la liaison C—H la plus faible de sa molécule. Dans le cas des hydrocarbures (*) aliphatiques à chaîne droite, cette énergie diminue au fur et à mesure que le nombre d'atomes de carbone augmente et que la solubilité dans l'eau diminue. D'autre part, la stabilité et la réactivité du peroxyde ROOH vis-à-vis des ions Fe^{++} sont très variables selon la nature du radical R ([18]). Ces trois facteurs interviennent donc de façon assez complexe dans le rendement en ions Fe^{+++} observés dans chaque cas. La figure 10 montre que le rendement initial est le même quel que soit le nombre d'atomes de carbone des hydrocarbures aliphatiques saturés à chaîne droite entre C_5 et C_{17}. Au-dessus de C_{17} les substances sont solides à la température ordinaire et, comme nous l'avons dit plus haut, nous n'avons pas voulu introduire cette variation d'état dans un système déjà complexe. Cependant, la paraffine, introduite en copeaux ou coulée le long des parois du tube d'irradiation, fait aussi augmenter le rendement d'oxydation des ions Fe^{++}, mais les résultats sont peu reproductibles. L'inhibition est très importante pour le pentane, décroît ensuite et est peu marquée à partir de C_{17}.

Lorsque, pour un nombre d'atomes de carbone donné, on passe d'une chaîne droite à une chaîne ramifiée, le rendement initial n'est pas modifié, mais l'inhibition est plus importante lorsque la chaîne est ramifiée. Les hydrocarbures saturés cycliques accroissent le rendement initial de façon plus importante que leurs homologues à chaîne droite et sont aussi des agents d'inhibition plus efficaces. Les courbes des figures 11 et 12 permettent d'apprécier les valeurs relatives de ces phénomènes dans le cas de divers hydrocarbures en C_5 et C_6.

La figure 13 compare les résultats obtenus avec l'hexane, le benzène et le cyclohexane. Dans chacun de ces 3 cas, l'inhibition est d'autant plus marquée que l'accélération initiale a été plus importante, le cyclohexane étant plus efficace que le benzène, lui-même plus efficace que l'hexane.

Parmi les hydrocarbures aromatiques, nous avons étudié l'influence

---

(*) Les différents hydrocarbures ci-dessus ont pu être étudiés grâce à l'obligeance de M. le Professeur Laffitte (Faculté des Sciences, Paris) et de M. Gladel (Institut des Pétroles) que nous tenons à remercier.

([18]) A. D. Walsh, *J. chem. Soc.*, 1948, 331 et 398 et *Trans. Far. Soc.*, 1946, **42**, 264.

d'une chaîne latérale avec les corps suivants : toluène, éthyl-benzène, isopropyl-benzène, *n*-butyl et *ter*-butyl benzène. La figure 14 rend compte de la complexité de leurs effets, l'identité de l'action du *n*-butyl et du *ter*-butyl benzène contrastant avec l'influence de la ramification de la chaîne observée dans la série aliphatique.

Je me bornerai à rapprocher ici ces résultats de ceux observés par Dewhurst (6) avec les rayons γ : le rendement initial d'oxydation des ions Fe^{++} est d'autant plus élevé que le nombre d'atomes de carbone

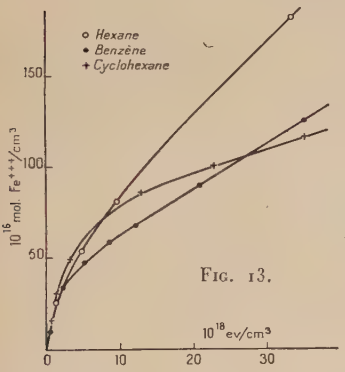


Fig. 13.

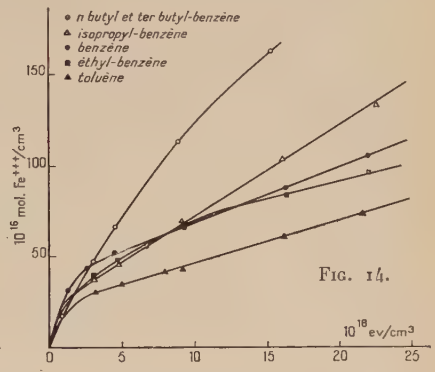


Fig. 14.

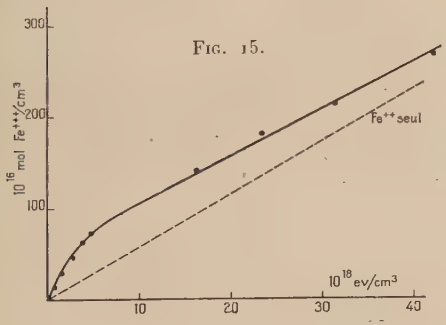


Fig. 15.

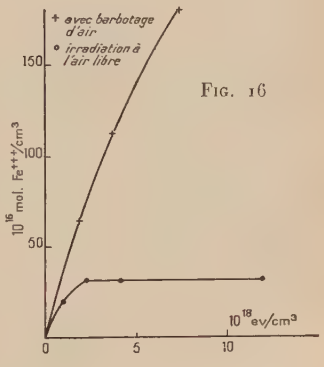


Fig. 16

Fig. 13. — Hydrocarbures en C_6.
Rayons γ : $1{,}29.10^{18}$ ev/cm³/h. $[Fe^{++}]_0 = 5.10^{-3}$ M.

Fig. 14. — Divers hydrocarbures aromatiques.
Rayons γ : $0{,}54.10^{18}$ ev/cm³/h. $[Fe^{++}]_0 = 5.10^{-3}$ M.

Fig. 15.
Rayons α du polonium : 800 ev/cm³. $[Fe^{++}]_0 = 5.10^{-3}$ M + cyclohexane.

Fig. 16. — Influence du barbotage d'air.
Rayons X : $0{,}36.10^{18}$ ev/cm³/min. $[Fe^{++}]_0 = 5.10^{-3}$ M + butanol.

(entre C_1 et C_8) de l'alcool aliphatique primaire est grand. La ramification fait diminuer ce rendement de telle sorte que l'alcool butylique tertiaire est pratiquement sans action. Ces résultats préliminaires sont à comparer avec les données de l'oxydation thermochimique ; on sait que l'influence de la structure sur l'oxydation des hydrocarbures a été étudiée par Hinshelwood et ses collaborateurs ([19]). Avec Cullis et Mulcahy, il a mesuré les vitesses d'oxydation relatives, en prenant le pentane comme référence, d'hydrocarbures aliphatiques saturés à chaîne droite ou ramifiée. Leurs résultats montrent des variations dans la réactivité en fonction de la nature des hydrocarbures, de même nature que celles que nous venons d'exposer.

Résultats avec les rayons α. — L'action de ce rayonnement n'a été étudié que dans le cas du cyclohexane. La figure 15 montre que sa présence modifie l'oxydation des ions Fe^{++} de la même façon qu'avec les autres rayonnements. Le rendement initial $G = 36$ pour $Fe^{++} = 5\ 10^{-3}M$, est moins élevé que dans le cas des irradiations aux rayons X et γ. Mais l'accroissement relatif est plus important si on compare ce rendement à celui de l'oxydation du fer seul par les rayons α ($G_{Fe^{+++}} = 6.0$ ([20])). Après cette accélération importante, on observe ici aussi une inhibition, moins marquée cependant qu'avec les rayons X et γ.

Expériences avec barbotage d'air ou d'oxygène. — Nous avons repris les expériences précédentes aux rayons X et γ en faisant barboter de l'air ou de l'oxygène, saturés au préalable d'eau et du composé organique considéré, dans la solution ferreuse pendant toute la durée de l'irradiation. On sait que, tant que le débit du rayonnement n'est pas trop élevé, cette technique ne modifie pas le rendement d'oxydation de solutions ferreuses pures. Les sources dont nous disposions étaient loin de donner ce débit critique, qui n'a du reste pas été déterminé de façon précise, mais qui a été observé par exemple par Wilkinson et Williams ([21]) pour une dose de rayons γ de $5{,}5.10^{17}$ ev/cm³/minute produits par une source de 850 curies de cobalt 60.

Lorsqu'on fait barboter de l'air dans des solutions ferreuses contenant un hydrocarbure ou un alcool, l'accélération initiale de l'oxydation n'est pas modifiée par rapport aux solutions normalement aérées, mais l'inhibition disparaît : l'oxydation reste proportionnelle à la dose même pour de fortes intensités et des temps longs. Le cas du butanol (voir fig. 16) est particulièrement net : après une certaine dose de rayons X,

---

([19]) C. F. Cullis, C. Hinshelwood et M. F. R. Mulcahy, *Proc. Roy. Soc.*, 1949, A **196**, 160.

([20]) M. Haïssinsky et M. C. Anta, *C. R.*, 1953, **236**, 1161.

([21]) R. W. Wilkinson et T. F. Williams, *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 600.

sa présence en solution inhibait complètement l'oxydation des ions ferreux (9) ; le barbotage d'air supprime cette inhibition et rétablit l'effet accélérateur initial. Nous avons pu montrer dans le cas du cyclohexane que le rendement devenait par cette technique indépendant de l'intensité, même pour des doses élevées (fig. 17). Par contre, l'influence de la concentration initiale des ions ferreux déjà signalée est conservée : comme précédemment l'accélération est d'autant plus importante que la concentration initiale est plus faible (tableau I). De même, subsistent les écarts observés entre chaque hydrocarbure.

TABLEAU I

Radio-oxydation de Fe^{++} *en présence de cyclohexane avec barbotage d'air ; rayons* γ *de* ^{60}Co *(*$1 . 10^{18}$ *ev/cm³/heure).*

Dose (en 10^{18} ev/cm³)	Ions Fe+++ formés (en 10^{16} mol /cm³)		
	$[Fe^{++}]_0 = 10^{-3}$ M	$[Fe^{++}]_0 = 5.10^{-3}$M	$[Fe^{++}]_0 = 10^{-2}$ M
0,34	19,2	14,7	11,0
0,80	39,5	31,4	21,6

Lorsqu'on fait barboter de l'oxygène au lieu d'air, ce qui revient à augmenter environ 5 fois la concentration d'oxygène dissous, le rendement reste élevé jusqu'à complète oxydation, et sa valeur est plus élevée que celle avec barbotage d'air (fig. 18). Nous n'avons pas voulu entreprendre des expériences sous pression d'oxygène, qui exigeraient un appareillage spécial, surtout à cause des risques d'explosion des mélanges d'hydrocarbure et d'oxygène ; nous ne pouvons par conséquent pas dire si le rendement pourrait être encore beaucoup accru par des concentrations plus élevées d'oxygène, comme c'est probable, ni s'il atteint une valeur limite. De nouvelles recherches dans ce sens pourraient être envisagées avec des substances moins inflammables.

Irradiations en absence d'air.

Technique du dégazage. Expériences préliminaires. — Le dégazage a été obtenu dans une première série d'expériences par distillation sous vide (10^{-5} mm Hg), puis par congélations et réchauffements successifs sous vide. Dans les deux cas on obtient pratiquement le même vide résiduel, mais la première technique a l'inconvénient de séparer quelques gouttes d'acide sulfurique concentré qui peut attaquer la substance

organique, si c'est un alcool par exemple, et oxyder spontanément Fe^{++} à chaud. La méthode par congélation risque moins de modifier le titre de la solution à dégazer et son emploi est devenu général en pratique radiochimique ; elle permet la préparation simultanée de plusieurs échantillons identiques. De la même façon que dans les expériences à l'air, la concentration en hydrocarbure de la phase aqueuse était assurée par la présence d'une mince couche, dont le volume était nécessairement plus variable que dans les expériences en présence d'air, mais toujours faible par rapport à celui de la phase aqueuse. Cet inconvénient a pu être évité dans les irradiations en présence de butanol à cause de sa solubilité plus élevée.

Dans des expériences préliminaires, nous avions pu montrer, avec M. Cottin ([22]) que l'oxydation de solutions ferreuses est presque complètement inhibée en absence d'air par la présence de substances organiques ; au contraire des solutions ferriques sont réduites avec un rendement non négligeable en présence d'hydrocarbures et d'alcools par les rayons γ de ^{60}Co ou par les rayons X. En présence de cyclohexane, de cyclohexanol, de butanol, la réduction d'une solution ferrique 10^{-3} M est presque totale. Le benzène est apparu comme un cas assez particulier, puisque, en sa présence et sous vide, on atteint avec une dose suffisante de rayonnement un équilibre radiochimique, de telle sorte qu'une solution ferreuse est oxydée, une solution ferrique réduite, les rendements de l'oxydation et de la réduction étant fonction de la dose absorbée, de la concentration initiale en fer et du *p*H. Nous avons cherché à approfondir ces résultats dans le cas du butanol qui permet l'irradiation de solutions homogènes. Dans le cas du benzène et du butanol nous avons effectué des analyses des gaz formés, qui sont essentiellement constitués d'hydrogène ; en effet, pour le cyclohexane, le rendement en hydrogène de la radiolyse de la phase organique est suffisamment élevé $G_{H_2} = 5,7$ (électrons de 1,5 Mev) pour risquer de fausser la mesure de l'hydrogène dégagé dans la phase aqueuse, tandis que le rendement en hydrogène de la radiolyse du benzène est très faible ($G = 0,03$ [électrons de 1,5 Mev]) ([23]). Ces analyses ont été effectuées selon une technique décrite par Lefort et Haïssinsky ([24]) ; l'hydrogène était séparé par diffusion à travers un tube de palladium chauffé par une résistance extérieure au circuit gazeux et son volume mesuré au moyen d'une jauge de Mac Leod.

Signalons en outre qu'en absence d'air nous n'avons pas observé d'effet prolongé et que les interruptions qui peuvent survenir pendant l'irradiation ne modifient pas le rendement de la réduction.

Irradiations en présence de cyclohexane (rayons γ). — Effet d'une variation du débit (dose-rate) du rayonnement. — Contrairement aux

([22]) C. Vermeil et M. Cottin, *J. Chim. Phys.*, 1954, **51**, 24.
([23]) J. P. Manion et M. Burton, *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 560.
([24]) M. Lefort et M. Haïssinsky, *J. Chim. Phys.*, 1951, **48**, 368.

expériences en présence d'air nous n'avons observé aucune influence du débit du rayonnement sur le rendement de la réduction. La figure 19 montre qu'on observe exactement le même rendement aux rayons γ de ^{60}Co avec un débit de $1{,}29.10^{18}$ ev/cm^3/heure et de $0{,}54.10^{18}$ ev/cm^3/heure.

Influence de la concentration ferrique initiale. — Comme pour l'oxydation en présence d'air, la réduction n'est pas proportionnelle à la dose d'énergie absorbée ; le rendement diminue au fur et à mesure que des ions Fe^{++} apparaissent en solution (fig. 19). Le rendement

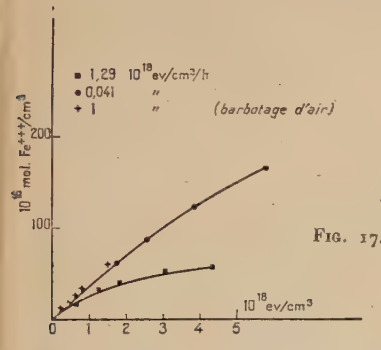


Fig. 17.

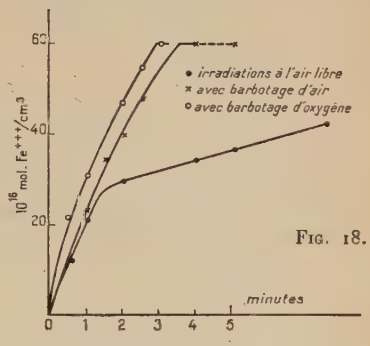


Fig. 18.

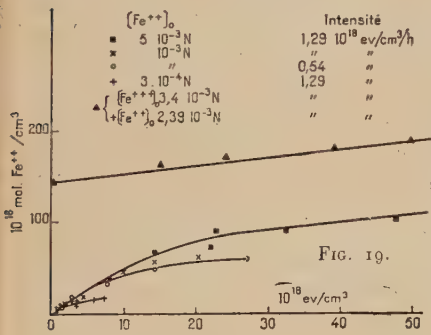


Fig. 19.

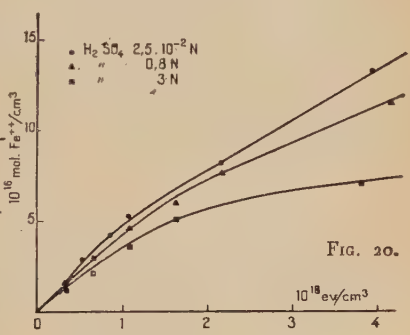


Fig. 20.

Fig. 17. — Le barbotage d'air fait disparaître l'effet d'intensité. $[Fe^{++}]_0$ 5.10^{-3} M en présence de cyclohexane. Rayons γ de ^{60}Co.

Fig. 18. — Effet du barbotage d'oxygène. $[Fe^{++}]_0 = 10^{-3}$ M + cyclohexane. Rayons X : $0{,}36.10^{18}$ ev/cm^3/min.

Fig. 19. — Réduction sous vide d'ions Fe+++ à diverses concentrations en présence de cyclohexane pour les rayons γ à diverses intensités (H_2SO_4 0,8 N).

Fig. 20. — Influence de l'acidité sur la réduction des ions Fe+++. Rayons γ : $6{,}4.10^{18}$ ev/cm^3/h. $[Fe^{+++}]_0 = 3{,}10^{-4}$ N + cyclohexane. H_2SO_4 $2{,}5.10^{-2}$ N. H_2SO_4 0,8 N ; H_2SO_4 3 N.

initial est indépendant de la concentration en ions Fe^{+++}, $G_{Fe^{++}} = 5{,}0$, avec des solutions ferriques de concentration initiale $5\ 10^{-3}$ N, 10^{-3} N et 3.10^{-4} N. Le rendement diminue d'autant plus rapidement que la concentration initiale est faible ; un mélange initialement $2{,}39.10^{-3}$ M en ions Fe^{++} et $3{,}4.10^{-3}$ N en ions Fe^{+++} est réduit avec un rendement de 0,93 seulement.

Influence de la concentration en H_2SO_4. — Le rendement initial reste inchangé lorsque le pH de la solution est augmenté jusqu'à 2,5 limite de stabilité des solutions ferriques. Mais la diminution du rendement avec la dose est d'autant plus accentuée que la concentration en H_2SO_4 est plus importante. La figure 20 montre cette influence dans le cas d'une solution ferrique 3.10^{-4} N pour des concentrations en H_2SO_4 de $2{,}5.10^{-2}$ N, 0,8 N et 3 N.

Irradiations de solutions aérées dans des tubes scellés exactement a la hauteur du niveau liquide. — L'influence de l'oxygène est mise en évidence de façon particulièrement démonstrative si l'irradiation est effectuée en présence de quantités limitées et faibles de ce gaz. Nous avons irradié des solutions ferreuses 5.10^{-3} M saturées d'air à la pression atmosphérique, soit environ $2{,}8.10^{-4}$ M en oxygène ; on observe tout d'abord une oxydation de 10 p. 100 environ puis la réduction quasi totale des ions Fe^{+++} formés par le rayonnement, avec retour à l'état initial. Le rendement de l'oxydation est diminué par rapport aux expériences à l'air libre, mais la réduction à la même allure que lorsqu'on part de solutions ferriques sous vide. On n'obtient pas davantage par cette technique une réduction totale : le rendement baisse avec la dose absorbée et il reste environ 5.10^{16} mol./cm^3 d'ions Fe^{+++} pour une dose de 10^{18} ev/cm^3.

Irradiations en présence de benzène. — Nous avons voulu rechercher si la valeur de l'équilibre radiochimique observé dans le cas du benzène dépendait de la concentration ferrique initiale. On obtient le même rapport à l'équilibre entre Fe^{++} et Fe^{+++} lorsque la concentration initiale ferrique varie entre 5.10^{-4} N et $6{,}4.10^{-3}$ N :

$$\frac{Fe^{++}\text{ à l'équilibre}}{\text{Fer total}} = 0{,}42 \pm 0{,}3 \text{ en milieu } H_2SO_4\ 0{,}8\ N.$$

Cet équilibre dépend beaucoup de la concentration en acide sulfurique : la réduction est d'autant plus importante qu'il y a moins d'acide sulfurique en solution :

$$\text{en milieu } 3\ N\ \frac{Fe^{++}\text{ éq.}}{\text{Fer total}} = 0{,}12\ ;\quad \text{en milieu } 4.10^{-2}\ N\ \frac{Fe^{++}\text{ éq.}}{\text{Fer total}} = 0{,}88.$$

Le tableau suivant donne les valeurs relatives des rendements en

ions Fe^{++} ou Fe^{+++} et en hydrogène pour des irradiations effectuées aux rayons γ du cobalt 60.

TABLEAU II

$[Fe^{++}]_0$	$[Fe^{+++}]_0$	H_2SO_4	Dose	G_{H_2}	$G_{Fe^{++}}$	$G_{Fe^{+++}}$
0	5.10^{-4} N	4.10^{-2} N	$6,4.10^{18}$ ev/ m^3	0,46	2,60	0
0	$5\ 10^{-4}$ N	0,8 N	6,4 »	0,37	1,4	0
0	»	»	19,2 »	0,39	0,64	0
0	»	»	32,0 »	0,44	0,52	0
5.10^{-4} N	0	0,8 N	6,4 »	2,48	0	0,44

Réduction en présence de butanol primaire (rayons γ). — L'intérêt incontestable des analyses de gaz, à défaut d'analyse des produits organiques oxydés, nous a incitée à effectuer ces réductions en présence de substances plus solubles, afin d'irradier une phase homogène à des concentrations variables. Nous avons choisi un alcool aliphatique primaire, dont le comportement en présence d'air s'était révélé semblable à ceux des hydrocarbures étudiés. D'après diverses données chimiques et radiochimiques, la liaison R — H des alcools aliphatiques primaires est d'autant plus labile que le nombre d'atomes de carbone est plus élevé ; comme d'autre part, la solubilité varie en sens inverse, nous avons choisi le butanol comme moyen terme répondant le mieux aux exigences de cette étude. D'après des résultats non publiés de Hardwick ([25]), le rapport $\frac{k_1}{k_0}$ des constantes de vitesse des réactions :

$$(0)\ Fe^{++} + OH \rightarrow Fe^{+++} + OH^-$$

$$(1)\ CH_3CH_2CH_2CH_2OH + OH \rightarrow CH_3CH_2CH_2\dot{C}HOH + H_2O$$

serait voisin de 200 ; la solubilité dans l'eau de cet alcool (7,9 g/100 à 20°) permet d'atteindre une concentration molaire ; en irradiant des solutions très concentrées en butanol et très diluées en ions ferriques, on peut espérer que tous les oxhydryles formés par radiolyse de l'eau seront captés par l'alcool. S'il se forme également des atomes d'hydrogène, on peut admettre, quoi qu'on soit mal renseigné sur le mécanisme de leur action sur les ions Fe^{++} et Fe^{+++}, que ces mêmes concentrations relatives seront également favorables à la captation des atomes H par le butanol.

On observe en effet que les ions Fe^{+++} présents dans une solution

([25]) T. J. HARDWICK, communication personnelle.

aqueuse acide saturée de butanol sont réduits proportionnellement à la dose. Le rendement reste constant pratiquement jusqu'à la réduction totale. Sa valeur est $G = 5{,}0$ aux rayons γ de ^{60}Co (fig. 21) : il conserve cette valeur lorsque la concentration en butanol varie de 1 M à 5.10^{-2} M, pour une concentration initiale en ions Fe^{+++} de 5.10^{-4} N. Lorsque la concentration en butanol diminue au delà de 5.10^{-2} M, le rendement de réduction diminue également. Contrairement aux deux autres substances organiques étudiées et contrairement aux résultats de Hart sur l'acide formique, la variation de la concentration en H_2SO_4 entre 3 N et $2{,}4.10^{-2}$ N est sans influence sur le rendement de réduction d'une solution ferrique 3.10^{-4} N de concentration 5.10^{-2} M en butanol (fig. 22).

Le rendement en hydrogène est élevé et voisin de $G_{H_2} = 4$ pour de fortes concentrations en butanol ; il diminue lorsque cette concentration baisse. Pour une concentration donnée il est sensiblement le même que la solution alcoolique contienne ou non du fer. Signalons que le rendement en hydrogène de solutions butanoliques acides ($G_{H_2} = 4{,}1$) n'est pas très différent des résultats de Fricke, Hart et Smith ([26]) pour des solutions aqueuses méthyliques, éthyliques et propyliques $G_{H_2} = 4{,}6$. Le tableau III réunit les résultats expérimentaux dans les cas où les analyses de gaz ont été effectuées parallèlement aux dosages des ions Fe^{++}.

Tableau III

Radioréduction des ions Fe^{+++} en présence de butanol ; rayons γ de ^{60}Co ; $6{,}4.10^{18}$ ev/cm³/heure.

Fe^{+++}	Butanol	H_2SO_4	Dose en 10^{18} ev/cm³/h	G_{H_2}	$G_{Fe^{++}}$
3.10^{-4} N	$5\ 10^{-2}$ M	$2{,}4\ 10^{-2}$ N	2,13	4,0	4,97
5.10^{-4} N	10^{-2} M	4.10^{-2} N	0,85	3,6	4,0
5.10^{-4} N	5.10^{-3} M	4.10^{-2} N	1,6	3,5	3,75
5.10^{-4} N	10^{-3} M	4.10^{-2} N	5,1	3,24	3,43
5.10^{-3} N	10^{-4} M	0,4 N	6,4	0,8	1,25
0	5.10^{-2} M	0,8 N	3,2	4,1	0

([26]) H. Fricke, E. J. Hart et H. P. Smith, *J. Chem. Phys.*, 1938, **6**, 229.

CHAPITRE III

Données chimiques et radiochimiques nécessaires à la discussion des résultats expérimentaux.

Radiochimie du fer. — Les solutions aqueuses de sel de fer constituent, avec l'eau pure, l'un des domaines les plus explorés de la chimie des radiations ; le nombre et l'importance des travaux consacrés à ce système ont des causes diverses :

— il représente, comme nous l'avons vu au chapitre II, le dosimètre chimique le plus courant des rayonnements ionisants ;

— l'oxydation chimique et photochimique du fer a donné lieu à un grand nombre d'études cinétiques, de sorte qu'on dispose de points de comparaison nombreux et relativement bien définis ;

— enfin quelques-unes des vues théoriques actuelles sur la radiolyse de l'eau pure sont en partie basées sur des faits expérimentaux relatifs à la radio-oxydation des solutions ferreuses.

Nous n'analyserons pas en détail tous ces travaux auxquels Lefort a consacré un chapitre entier dans l'ouvrage déjà cité ([27]) ; si quelques points se sont clarifiés depuis — en particulier la détermination absolue du rendement d'oxydation par les divers rayonnements — (voir p. 646) des difficultés subsistent, qui semblent mettre en jeu, comme nous le verrons plus loin, les fondements théoriques de la radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses.

On peut schématiser l'action des rayonnements ionisants sur l'eau pure dégazée par la réaction globale suivante :

$$n\mathrm{H_2O} \rightarrow \alpha\mathrm{H} + \beta\mathrm{OH} + \gamma\mathrm{H_2} + \delta\mathrm{H_2O_2} + \ldots . m\mathrm{H_2O}^*.$$

Les divers coefficients α, β, γ, δ varient selon la nature du rayonnement, tout en conservant des valeurs relatives fixées par la stœchiométrie. On est dans l'ignorance la plus complète sur la nature et l'importance des autres produits radiolytiques, groupés dans l'équation précédente sous l'étiquette de molécules d'eau excitées $m\mathrm{H_2O}^*$ et on a pris couramment le parti de les négliger. En présence d'oxygène, on admet que les atomes d'hydrogène sont transformés en radicaux $\mathrm{HO_2}$:

$$n\mathrm{H_2O} + \mathrm{O_2} \rightarrow \alpha\mathrm{HO_2} + \beta\mathrm{OH} + \gamma\mathrm{H_2} + \delta\mathrm{H_2O_2}.$$

Selon la théorie de l'effet indirect des rayonnements sur les solutions diluées, l'eau irradiée en absence d'air se comportera comme un réactif chimique contenant les diverses entités H, OH, $\mathrm{H_2}$, $\mathrm{H_2O_2}$ et, en présence d'air, $\mathrm{HO_2}$, OH, $\mathrm{H_2}$ et $\mathrm{H_2O_2}$. Si toutes ces hypothèses sont exac-

([27]) M. Lefort, *Actions chimiques et biologiques des rayonnements*, [1], 1955, 130, Masson, éd., Paris.

tes, le rapport entre les transformations chimiques induites par un rayonnement donné sur un soluté en absence et en présence d'air ne devrait dépendre que des actions relatives sur le corps dissous de la même quantité d'atomes H et de radicaux HO_2.

Dans le cas du fer, d'après les résultats des études chimiques, notamment de Haber et Weiss ([28]), HO_2 est susceptible d'oxyder trois ions Fe^{++}, tandis que l'atome d'hydrogène en réduirait un :

$$\left\{\begin{array}{l} Fe^{++} + HO_2 \rightarrow Fe^{+++} + HO_2^- \\ HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2 \\ Fe^{++} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+++} + OH + OH^- \\ Fe^{++} + OH \rightarrow Fe^{+++} + OH^- \\ Fe^{+++} + H \rightarrow Fe^{++} + H^+. \end{array}\right.$$

Or la valeur expérimentale du rapport $\frac{G_{Fe^{+++}\ \text{aéré}}}{G_{Fe^{+++}\ \text{sans air}}}$ longtemps controversée, s'établirait aux environs de 2 pour les rayons γ de ^{60}Co, du moins pour des solutions ferreuses de concentrations supérieures ou égales à 10^{-4} M ([29]).

D'autre part, selon le schéma précédent, le rapport $\frac{G_{H_2\ \text{sans air}}}{G_{H_2\ \text{à l'air}}}$ des rendements en hydrogène des solutions ferreuses irradiées devrait être au plus égal à $\frac{\gamma + \frac{\alpha}{2}}{\gamma}$ dans le cas favorable où, en absence d'oxygène, on aurait recombinaison totale des atomes H. Cependant on observe en l'absence d'air un dégagement important d'hydrogène, G voisin de 4 ([30]), et en présence d'air un dégagement très faible, de l'ordre de $G = 0{,}15$ ([31]), et qui, à vrai dire, a rarement été mesuré.

Après une étude de l'influence du *p*H sur ces divers rendements en ions Fe^{+++} et en hydrogène, Rigg, Stein et Weiss ([30]) ont été conduits à l'hypothèse de la formation en milieu acide de la molécule ionisée H_2^+ :

$$H + H^+ \rightleftarrows H_2^+$$

qui serait susceptible d'oxyder un ion Fe^{++} :

$$Fe^{++} + H_2^+ \rightarrow Fe^{+++} + H_2.$$

Nous n'insisterons pas sur les critiques diverses que n'a pas manqué de soulever une telle hypothèse qui, par un jeu d'écriture, inverse les propriétés réductrices habituelles des atomes H. L'objection la plus

---

([28]) F. Haber et J. Weiss, *Naturwissenschaften*, 1932, **20**, 948 ; *Proc. Roy. Soc.*, 1934, **A 147**, 332.

([29]) E. J. Hart, *J. Am. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1891.

([30]) T. Rigg, G. Stein et J. Weiss, *Proc. Roy. Soc.*, 1952, **A 211**, 375.

([31]) T. Rigg, *Far. Soc. Discussions*, 1952, **12**, 119.

valable est due au fait que H_2^+ ne trouve sa raison d'être que dans la seule chimie des radiations des solutions de fer ; il n'est d'aucun secours dans les difficultés d'interprétation qu'on rencontre pour d'autres systèmes radiochimiques, non plus que dans d'autres études chimiques (électrochimie, photochimie) concernant les atomes d'hydrogène.

Par ailleurs, deux faits expérimentaux non contestés n'ont reçu aucune sorte d'explications :

— le rendement d'oxydation reste proportionnel à la dose, au moins en présence d'air, jusqu'à oxydation totale ;

— ce même rendement varie brusquement lorsque la solution ferreuse est irradiée en présence d'une quantité limitée d'oxygène ; lorsque tout l'oxygène a été consommé le rendement passe sans transition de la valeur a l'air à la valeur sans air. Ces résultats mettent en défaut la cinétique chimique ; à partir d'une certaine dilution en ions Fe^{++} ou en O_2, le rendement de l'oxydation devrait baisser en fonction de la dose d'énergie absorbée.

Il ne semble pas que ces difficultés puissent trouver une solution dans une meilleure compréhension des mécanismes chimiques des réactions mises en jeu (voir réf. [32]) par exemple).

Il convient de signaler ici une difficulté d'ordre pratique bien connue dans le cas d'oxydation des ions Fe^{++} par H_2O_2 qui peut prendre en chimie des radiations une importance spéciale à cause de la durée de certaines expériences. Nous voulons parler de l'influence des impuretés. La pureté du matériel d'étude, récipients et réactifs, doit être si rigoureuse que l'eau soigneusement tri-distillée, même sur permanganate, contient encore assez de produits organiques pour conduire parfois, dans certains cas, à des résultats légèrement aberrants ([33]). Par conséquent, lors de résultats expérimentaux irreproductibles, on sera toujours tenté de les attribuer aux « impuretés » qui peuvent ainsi dissimuler la véritable cause de l'irreproductibilité. Si on veut améliorer ces résultats expérimentaux en les corrigeant par des témoins, les résultats corrigés paraissent parfois plus incohérents encore que les premiers. Dans le cas de la radio-oxydation du fer en présence de certaines substances organiques, par exemple, tout se passe comme si l'oxydation spontanée et celle induite par le rayonnement étaient deux phénomènes non indépendants qu'on ne puisse soustraire l'un de l'autre. Cette influence des substances organiques est connue depuis longtemps dans l'oxydation chimique du fer par l'eau oxygénée et a donné lieu à toute une série d'études que nous allons brièvement résumer.

([32]) W. G. Barb, J. H. Baxendale, P. Georges et K. R. Hargrave, *Trans. Far. Soc.*, 1951, **47**, 462 et 591.

([33]) A. O. Allen et R. A. Holroy, *J. chem. Soc.*, 1955, **77**, 5852.

Le réactif de Fenton. — Le mélange $H_2O_2 + Fe^{++}$, étudié dès 1894 par Fenton ([34]), est un agent d'oxydation important. Haber et Weiss ([28]) ont émis l'hypothèse que cette propriété était due à la formation de radicaux oxhydryles selon la réaction :

$$(1)\quad Fe^{++} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+++} + OH^- + OH.$$

Les travaux de Baxendale, Evans, Park, Kilham ([35]) ([36]) ont apporté une base expérimentale à cette hypothèse par l'étude cinétique de polymérisations produites par ce réactif et la mise en évidence de groupements OH dans le polymère ainsi formé ([37]).

Au point de vue thermodynamique tous les corps organiques sont susceptibles d'être oxydés par cette méthode, puisque l'énergie de dissociation de la liaison R . . . H est toujours inférieure à celle de la liaison H . . . OH :

$$(2)\quad RH + OH \rightarrow R + H_2O + Q.$$

Sans entrer dans le détail des travaux auxquels cette réaction a donné lieu, et dont Uri ([38]) a donné une revue récente, nous rappellerons simplement que Merz et Waters ([39]) ont étudié par ce procédé un nombre important de composés qu'ils ont classés en deux groupes selon que les radicaux R formés par (2) étaient oxydés ou non par H_2O_2.

$$(3)\quad R + H_2O_2 \rightarrow ROH + OH \text{ avec propagation d'une chaîne}$$

ou :

$$(4)\quad R + OH \rightarrow ROH; \qquad (5)\quad R + R \rightarrow R_2 \text{ terminaisons.}$$

Kolthoff et Mediala ([40]) ont entrepris à la même époque un travail analogue, orienté surtout vers une recherche des conditions de dosage des peroxydes (eau oxygénée et peroxydes organiques) par les ions Fe^{++}. Ils signalent l'importance de traces d'impuretés dans l'eau, l'influence de l'agitation et le rôle prépondérant de l'oxygène. Dans une étude systématique du réactif de Fenton sur l'éthanol, en présence et en absence d'air, ils observent que l'addition de substances variées organiques ou minérales modifie le rapport stœchiométrique $\frac{Fe^{+++}\text{ formé}}{H_2O_2\text{ consommé}}$ et sont ainsi conduits à envisager une réduction des ions Fe^{+++} par les radicaux organiques :

$$(6)\quad Fe^{+++} + R \xrightarrow{H_2O} Fe^{++} + ROH + H^+.$$

([34]) H. G. H. Fenton, *J. chem. Soc.*, 1894, **65**, 899.
([35]) J. H. Baxendale, M. G. Evans et J. K. Kilham, *Trans. Far. Soc.*, 1946, **42**, 668.
([36]) J. H. Baxendale, M. G. Evans et G. S. Park, *Trans. Far. Soc.*, 1946, **42**, 155.
([37]) M. G. Evans, *J. chem. Soc.*, 1947, 266.
([38]) N. Uri, *Chem. Rev.*, 1952, **50**, 375.
([39]) J. H. Merz et W. A. Waters, *J. chem. Soc.*, 1949, 2427 et suppl. p. 15.
([40]) I. M. Kolthoff et A. I. Médalia, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3777.

En présence d'oxygène, le rapport $\frac{Fe^{+++}}{H_2O_2}$ peut varier beaucoup (de 0,8 à 6 pour l'éthanol) selon les concentrations initiales en Fe^{++} et H_2O_2. On a alors, outre les réactions (1) et (2), les réactions suivantes, d'après Kolthoff et Medalia :

$$R + O_2 \rightarrow RO_2$$
$$RO_2 + Fe^{++} + H^+ \rightarrow RO_2H + Fe^{+++}$$
$$RO_2H + Fe^{++} \rightarrow RO + Fe^{+++} + OH^-$$
$$RO + RH \rightarrow ROH + R$$
$$RO_2 + RH \rightarrow RO_2H + R$$
$$RO + Fe^{++} + H^+ \rightarrow ROH + Fe^{+++}$$

L'influence de la concentration du milieu en sels ou acides variés est assez délicate à analyser car elle influe sur la concentration en oxygène. Nous ne retiendrons que l'action des chlorures qui, tant en présence qu'en absence d'oxygène, tendent à supprimer la réaction de Fenton par la formation d'atomes de chlore. Ces atomes peuvent ensuite être réduits par Fe^{++} de telle sorte que le rapport stœchiométrique est maintenu. Cette hypothèse suppose que les réactions de transfert.

$$Cl^- + OH \rightarrow Cl + OH^- ; \qquad Cl + Fe^{++} \rightarrow Cl^- + Fe^{+++}$$

sont beaucoup plus rapides que celles où le radical R intervient. On a cru pouvoir appliquer cette observation à la radiochimie des solutions ferreuses. Mais les résultats obtenus montrent que les ions chlore doivent être présents en concentration relativement très élevée pour entrer efficacement en compétition avec les « impuretés » organiques. Il est donc probable que les vitesses de réaction des oxhydryles avec les ions chlore ou une substance organique sont voisines.

Dans une série d'articles plus récents, Waters ([41]) ([42]) ([43]) a modifié son point de vue initial ; en effet, la réaction ([3]) est identique à la somme des réactions 6 et 1. On doit alors classer les substances organiques selon les valeurs des potentiels d'oxydo-réduction des systèmes réversibles :

$$R \leftrightarrows R^+ + e \quad E_{(-e)} ; \qquad R + e \leftrightarrows R^- \quad E_{(+e)}.$$

Les radicaux organiques pour lesquels $E_{(+e)}$ est inférieur au potentiel d'oxydo-réduction du couple Fe^{+++}/Fe^{++}, + 0,74 volt à *p*H 0, peuvent alors induire des réactions en chaîne dans le sens précédemment employé par l'auteur. Ce présent travail apporte une nouvelle preuve de l'hypothèse de Waters et de Kolthoff et Médalia sur l'existence de radicaux organiques réducteurs ; la chimie des radiations constituerait

([41]) D. J. Mackinnon et W. A. Waters, *J. chem. Soc.*, 1949, 323.
([42]) A. Y. Drummond et W. A. Waters, *J. chem. Soc.*, 1954, 2456.
([43]) R. M. Haines et W. A. Waters, *J. chem. Soc.*, 1955, 4256.

donc une méthode nouvelle d'étude de ces radicaux ([44]) ([45]) ([46]). On voit par ce bref exposé que l'interprétation de la réaction de Fenton ne sera pas assurée tant que les mécanismes d'action des ions ferreux et ferriques sur l'eau oxygénée et les peroxydes organiques ne seront pas élucidés. Or les très nombreux travaux récents sur ce sujet ont apporté chaque fois des preuves nouvelles de sa complexité. Le nombre des produits intermédiaires dont on suppose la formation et l'intervention peut devenir considérable (Kolfoed ([47])) ; le seul dont l'existence paraisse bien établie jusqu'ici est le radical OH. En particulier l'existence de HO_2 libre en solution ferreuse ou ferrique reste problématique. Il nous semble très vraisemblable qu'il puisse être fortement lié à ces deux ions (Barb, Baxendale, George et Hargrave ([32]) sont conduits à le faire réagir avec Fe^{++} et Fe^{+++}, et non avec H_2O_2, même pour des concentrations relativement élevées en eau oxygénée). Quant aux radicaux peroxydés du type RO_2 leurs existences et leurs réactivités sont plus mal connues encore et seraient susceptibles de varier avec la nature du radical R.

Action des rayonnements ionisants sur les hydrocarbures liquides, aliphatiques saturés ou aromatiques, anhydres ou en solution aqueuse. — Bach et ses collaborateurs ([47]) ([48]) ([49]) ([50]) ont irradié de nombreuses substances organiques en présence d'oxygène par les rayons X et γ ou par un faisceau d'électrons. Ils ont ainsi irradié le *n* heptane, l'isooctane, le cyclohexane, le toluène et le benzène. Ils ont observé la formation de peroxydes organiques, hydroperoxydes ou peroxydes disubstitués, et d'eau oxygénée. Il apparaît secondairement des produits carboxylés, cétones ou acides, des gaz et des polymères. Sauf dans le cas du benzène où il ne s'en forme pas, les hydroperoxydes sont produits proportionnellement à la dose d'énergie absorbée avec un rendement maximum de 1,2 pour l'heptane. Ces auteurs admettent que les hydroperoxydes sont formés directement par addition d'oxygène sur la molécule excitée d'hydrocarbure selon la réaction :

$$(RH) + O_2 \rightarrow ROOH.$$

([44]) G. Stein, *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 634.

([45]) A. J. Swallow, *Biochem. J.*, 1953, **54**, 253 et 1955, **61**, 197 et *Nature*, 1955, **176**, 793.

([46]) G. Stein et G. A. D. Stiassny, *Nature*, 1955, **176**, 734.

([47]) J. Kolfoed, *Acta chem. Scand.*, 1955, **9**, 283.

([48]) N. A. Bach et N. I. Popov, *Sbornik Rabot po radiatzonnoï Khimii*, Moscou, 1955, 156.

([49]) N. A. Bach et I. Sorokim, *Ibidem.*

([50]) N. A. Bach, Int. Conf. on the Peaceful uses of Atomic Energy, A/Conf. 8/P/683, Genève, 1955.

Selon eux, on doit exclure la réaction en chaîne :

$$RO_2 + RH \rightarrow ROOH + R.$$

En solutions aqueuses, l'irradiation du benzène a été tout particulièrement étudiée par de nombreux auteurs (voir Lefort ([51])). Depuis on a eu connaissance en outre des travaux de Proskournine et Barelko ([52]) ([53]), de Baxendale et Smithies ([54]) ([55]) et de Sworski ([56]). Malgré la concordance relativement bonne des résultats expérimentaux, leur interprétation reste incomplète comme nous le verrons par la suite. On admet généralement que le benzène est attaqué par les produits de radiolyse de l'eau. L'action des oxhydryles selon les deux réactions suivantes est vraisemblable au point de vue thermodynamique :

$$(1)\ C_6H_6 + OH \rightarrow C_6H_5 + H_2O ; \qquad (2)\ C_6H_5 + OH \rightarrow C_6H_5OH$$

et en accord avec les faibles rendements en phénol mesurés en l'absence d'air ($G = 0{,}42$ aux rayons X). Cependant l'action éventuelle des atomes d'hydrogène est beaucoup plus obscure. L'énergie de la liaison $C_6H_5 - H$ est de 102 kcal, d'après deux déterminations récentes ([57]) ([58]) ; elle serait très voisine de celle de la liaison $H - H$ (103 kcal) ([59]), de sorte que la réaction :

$$(3)\ C_6H_6 + H \rightarrow C_6H_5 + H_2,$$

dégagerait très peu de chaleur et serait peu probable. En effet, d'après Stein et Weiss ([62]), les rendements en hydrogène sont peu élevés, de l'ordre de 0,6 (rayons X). Il se forme également de l'eau oxygénée avec un rendement voisin ($G_{H_2O_2} = 0{,}58$ aux rayons γ de ^{60}Co) d'après Sworski ([58]) et du diphényle $0{,}5 \leq G \leq 1$ qui peut être dû à deux réactions différentes :

$$(4)\ C_6H_5 + C_6H_6 \rightarrow (C_6H_5)_2 + H \quad \text{ou} \quad (5)\ C_6H_5 + \dot{C}_6H_5 \rightarrow (C_6H_5)_2.$$

Les faibles rendements en hydrogène excluent la réaction (4). On devrait pouvoir écrire, d'après les réactions (1), (2) et (6) :

$$G_{\text{phénol}} + G_{\text{diphényle}} = \frac{1}{2} G_{OH}, \qquad \text{d'où :} \qquad G_{OH} \approx 2 \text{ à } 3.$$

([51]) M. Lefort, *Actions chimiques et biologiques des rayonnements*, Masson, éd., 1955, 183.

([52]) M. A. Proskournine et E. V. Barelko, *Sbornik Rabot po radiatzonnoï Khimii*, Moscou, 1955, 99.

([53]) M. A. Proskournine, E. V. Barelko et L. V. Abramov, *Ibidem*, p. 106.

([54]) J. H. Baxendale et D. Smithies, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 604.

([55]) J. H. Baxendale et D. Smithies, *Experientia*, 1955, **11**, 436.

([56]) J. J. Sworski, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 375 et *Rad. Res.*, 1954, **1**, 231.

([57]) J. S. Roberts et H. A. Skinner, *Trans. Far. Soc.*, 1949, **45**, 339.

([58]) M. Schwarc et D. Williams, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 1171.

([59]) E. W. R. Steacie, *Atomic and Free Radicals Reactions*, Reinhold Publ. Co, 2e éd., New York, 1954, 71.

Il doit stœchiométriquement correspondre à ces oxhydryles des atomes d'hydrogène $G_H \approx 2$ à 3 ou des molécules d'hydrogène ($G_{H_2} \simeq 1$ à 1,5) qui viendraient s'ajouter à celles qui correspondent déjà à l'eau oxygénée. Pour expliquer ce déficit, Weiss envisage la possibilité d'une hydrogénation partielle du noyau benzénique :

$$C_6H_6 + H \rightarrow C_6H_7 ; \qquad 2C_6H_7 \rightarrow C_6H_8 + C_6H_6.$$

Nous avons montré précédemment, dans le cas de la radio-oxydation du fer, que, pour expliquer les anomalies d'action des atomes d'hydrogène supposés produits par la radiolyse de l'eau, Weiss a été amené à admettre l'existence de H_2^+. Si on essaie d'appliquer cette hypothèse à la radio-oxydation du benzène, on voit que le radical phényle, qui peut céder un électron aux ions Fe^{+++}, devrait pouvoir facilement en céder un à H_2^+ :

$$C_6H_5 + H_2^+ \rightarrow C_6H_5^+ + H_2$$
$$C_6H_5^+ + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + H^+.$$

Ainsi, loin d'améliorer l'interprétation des résultats expérimentaux, l'introduction de H_2^+ dans le mécanisme d'oxydation du benzène aggrave l'écart qu'on cherchait à réduire. De plus, d'après Stein et Weiss ([60]), les rendements en phénol et en hydrogène sont peu influencés lorsque le *p*H varie entre 8 et 1.

Il apparaît donc que, ni dans le cas du fer, ni dans celui du benzène, on ne dispose actuellement d'interprétation correcte et complète des faits expérimentaux. Cette situation rendra spécialement délicate la détermination d'un schéma réactionnel pour des solutions aqueuses contenant à la fois du fer et du benzène.

En présence d'air, on aurait, d'après Stein et Weiss et Proskourine et Barelko ([52]) ([53]), formation de phénol par fixation de HO_2 sur un radical phényle. Mais la formation directe du radical peroxydé $C_6H_5O_2$, envisagée également par Stein et Weiss, et acceptée par Sworski, nous semble plus probable. Il n'est pas impossible que les atomes H et les radicaux phényle soient tous deux rapidement peroxydés, comme on peut le voir par le schéma suivant :

$$C_6H_5 + OH \rightarrow C_6H_5 + H_2O$$
$$H + O_2 \rightarrow HO_2$$
$$C_6H_5 + O_2 \rightarrow C_6H_5O_2$$
$$C_6H_5O_2 + HO_2 \rightarrow C_6H_5O_2H + O_2$$
$$C_6H_5O_2H + HO_2 \rightarrow C_6H_5OH + OH + O_2$$
$$C_6H_5O_2H + H_2O \rightarrow C_6H_5OH + H_2O_2$$

Par ailleurs, on observe en irradiant des solutions aqueuses de

([60]) G. Stein et J. Weiss, *J. chem. Soc.*, 1949, 3245.

benzène en présence d'une quantité limitée d'oxygène, le même phénomène déjà décrit pour les solutions ferreuses. Le rendement change brusquement lorsque tout l'oxygène a été consommé ; comme dans le cas des ions Fe^{++} aucune explication non plus n'en a été proposée ([51]). Signalons ici que Proskournine et Barelko ([52]) ont montré que le rendement en phénol, en présence d'oxygène, était augmenté par l'addition d'ions Fe^{++} ou Fe^{+++} à la solution benzénique. Cette sensibilisation est d'autant plus importante que la concentration en fer est plus élevée.

En résumé, les difficultés d'interprétation rencontrées au cours de ces études de radiochimie du fer et du benzène en solution aqueuse concernent principalement la formation et le mécanisme d'action des atomes H formés par radiolyse de l'eau. Nous nous bornerons à citer, sans les discuter, les tentatives d'explication qui ont été avancées. Elles sont de deux sortes, selon qu'elles conservent ou non le mode de formation des atomes H postulé par Weiss ([61]) à partir des électrons secondaires :

$$H_2O + e \rightarrow H_2O^- \rightarrow H + OH^-.$$

1) Allen ([62]) et son école, en particulier Schwartz ([63]) et Sworski ([64]), considèrent que les atomes H et les radicaux OH sont en concentration moyenne égale et uniforme dans l'eau irradiée. Leurs actions chimiques sont le plus souvent inverses et ils s'annihilent l'un l'autre. Les transformations chimiques observées sont dues à l'eau oxygénée formée par recombinaison des oxhydryles au sein des volumes élémentaires où l'énergie est absorbée pendant la fraction de seconde qui précède leur diffusion. Par le même processus se sont formées des molécules d'hydrogène, inertes chimiquement.

2) Haïssinsky et Magat ([65]) considèrent que la décomposition de l'eau par l'électron secondaire pourrait conduire à un oxhydryle par la suite des deux réactions :

$$H_2O + e \rightarrow H_2 + O^-$$

$$H_2O + O^- \rightarrow OH + OH^- ; \quad \text{ou en milieu acide : } O^- + H^+ \rightarrow OH ;$$

des atomes d'hydrogène pourraient ensuite être formés secondairement :

$$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H.$$

3) Platzman ([66]) a critiqué sur des bases physiques la réaction de

([61]) J. Weiss, *Nature*, 1944, **153**, 748 et *Trans. Far. Soc.*, 1947, **43**, 314.
([62]) A. O. Allen, *Rad. Res.*, 1954, **1**, 85.
([63]) H. A. Schwartz, *J. Am. chem. Soc.*, 1955, **77**, 4961.
([64]) T. J. Sworski, *J. Am. chem. Soc.*, 1954, **76**, 4687 et *Rad. Res.*, 1955, **2**, 26.
([65]) M. Haïssinsky et M. Magat, *C. R.*, 1951, **233**, 954.
([66]) R. L. Platzman, *Basic Mechanisms in Radiobiology, Nat. Ac. Sciences*, U. S. A. publ. n° 305, 1953, 27.

Weiss ; au lieu d'être immédiatement capté par une molécule d'eau, l'électron secondaire pourrait parcourir une distance approximative de 10^{-5} cm pendant environ 10^{-13} secondes avant de se solvater. Cette hypothèse n'a pas été développée du point de vue chimique ; cependant, il est aisé de voir que si l'eau contient en solution des molécules ou des ions susceptibles d'orienter les molécules d'eau avoisinantes — par le jeu des répulsions et des attractions électrostatiques autour des ions Fe^{++} ou Fe^{+++} par exemple — les électrons qui traverseront un tel milieu auront un sort différent de celui qu'ils auraient eu dans l'eau pure. On aboutirait en somme à une compétition entre le solvant et le soluté solvaté pour la capture des électrons secondaires, tandis que l'effet initial du rayonnement, comme dans l'hypothèse de Weiss, atteindrait au hasard les molécules d'eau ou de soluté selon leur rapport relatif (effet indirect sur les solutions diluées). Cette conception aurait pour principal intérêt d'assouplir la théorie de Weiss de la radiolyse de l'eau sans la rejeter complètement, tant en ce qui concerne du reste les atomes d'hydrogène que l'effet indirect.

CHAPITRE IV

Interprétation des résultats obtenus.

En présence d'air.

Considérations générales. — Parmi les résultats que nous avons rapportés aux chapitres précédents le fait le plus important est relatif au rôle primordial de l'oxygène dans l'obtention de rendements élevés. Nous avons pu montrer que c'est ce gaz qui est responsable des effets d'intensité et qu'il est réellement consommé, avec une vitesse qui peut être, selon le débit du rayonnement, supérieure à la vitesse de diffusion de l'air atmosphérique. La concentration en oxygène règle à chaque instant le rendement d'oxydation, et, en son absence, l'effet observé est radicalement inversé. On ne saurait trop insister sur l'importance de ce résultat dans l'interprétation des effets biologiques des radiations, où l'effet de l'oxygène a été signalé très fréquemment [67] [68]. En particu-

---

[67] Très nombreuses références sur ce sujet dans Z. M. Bacq et P. Alexander, *Principes de Radiobiologie*, Masson, éd., 1955, chap. VIII, 263.

[68] L. H. Gray, *Brit. J. Rad.*, 1953, **26**, 609.

lier plusieurs auteurs ont montré que l'anoxie protégeait les organismes vivants de l'action des rayonnements, tandis qu'une augmentation de la teneur en oxygène des milieux irradiés les sensibilisaient. Gray ([69]) a même proposé d'augmenter la sensibilité des tumeurs aux rayonnements relativement aux tissus sains en augmentant leur oxygénation. Pour expliquer la fonction protectrice de certaines substances — souvent des « réducteurs » chimiques puissants ([70]) ([71]) ([72]) — on a suggéré qu'ils donnaient naissance à des radicaux susceptibles de capter très efficacement les radicaux HO_2 produits par irradiation des milieux aqueux. On peut penser que c'est vis-à-vis de l'oxygène lui-même que ces radicaux sont actifs, évitant ainsi par leur présence d'autres oxydations destructrices de la matière vivante. En somme, en présence d'un protecteur, l'oxygène disponible serait utilisé préférentiellement pour l'oxydation de ce protecteur en produits non toxiques et l'organisme vivant se trouverait dans un état relatif d'anoxie aux endroits même où l'oxygène aurait été nocif.

Lorsqu'on ajoute des substances organiques aux solutions ferreuses, on observe tout d'abord une amélioration très nette de la reproductibilité des résultats. Les rendements sont beaucoup moins sensibles à la pureté des réactifs, de l'eau en particulier, que lorsque le fer est seul en solution. Si des traces infimes de poussière peuvent constituer le point de départ d'oxydation en chaîne des ions Fe^{++}, on peut penser que, lorsqu'une substance organique définie est introduite à une concentration relativement très élevée, l'oxygène est tout entier employé par la chaîne principale ; par conséquent l'importance de ces traces de poussière devient négligeable.

Etablissement d'un schéma cinétique dans le cas de l'irradiation aux rayons γ. — Afin de rendre possible un traitement cinétique simple des résultats expérimentaux, nous avons admis un certain nombre de réactions, parmi la somme des réactions possibles examinées au chapitre précédent. Le schéma que nous donnons est donc forcément incomplet et correspond à une approximation ; il permet d'obtenir une image grossière d'une réalité à coup sûr plus complexe. Voici les hypothèses simplificatrices que nous avons admises :

a) La radiolyse de l'eau ne forme que des radicaux OH et des atomes H avec le même rendement, proportionnel à l'énergie de la dose I absorbée

---

([69]) L. H. Gray, A. D. Conger, M. Ebert, S. Honney et O. C. A. Scott, *Brit. J. Rad.*, 1953, **26**, 628.

([70]) P. Alexander, Symposium of Radiobiology (Liège), Acad. Press, New York, 1954.

([71]) P. Alexander, *Brit. J. Rad.*, 1953, **26**, 413.

([72]) P. Alexander et M. Fox. *J. Chim. Phys.*, 1953, **50**, 415.

par unité de temps. Nous négligerons toutes les réactions de recombinaison comme :

$$H + OH \rightarrow H_2O ; \qquad R + H \rightarrow RH$$

et toutes les réactions biradicalaires :

$$H + H \rightarrow H_2 ; \qquad OH + OH \rightarrow H_2O_2 ; \qquad R + R \rightarrow R_2$$

qui nous ont paru négligeables quantitativement. A cause des fortes concentrations en Fe^{++}, ou en substance organique, elles ne représentent que quelques p. 100 d'un rendement par ailleurs très élevé. Nous n'avons pas voulu envisager non plus la possibilité d'utiliser l'énergie d'excitation des molécules d'eau, puisque du point de vue théorique cet aspect de la radiolyse de l'eau est encore peu clair et que le mécanisme par ionisation suffit à expliquer les résultats expérimentaux.

b) En présence de substances organiques RH et de fer, on observe une compétition entre les réactions normales d'oxydation des ions ferreux par ces mêmes radicaux et la formation des radicaux R. En présence d'oxygène ces radicaux sont oxydés en radicaux RO_2 qui jouent le rôle de transporteurs de chaîne, la réaction de propagation étant la même que celle qu'on admet généralement pour l'oxydation thermochimique des hydrocarbures.

c) Les résultats expérimentaux indiquent que l'oxygène est consommé pendant l'irradiation avec une vitesse supérieure à celle de sa diffusion de l'air à la pression atmosphérique vers le sein de la solution. Il est donc possible que la substance organique, elle aussi, soit consommée plus vite qu'elle ne se dissout, de telle sorte que $[RH]_t$ est inférieur à $[RH]_0$. Pour simplifier le traitement cinétique, nous avons admis cependant que la solution était toujours saturée en hydrocarbure. Si on voulait tenir compte de cette variation, [RH] serait exprimée par une fonction analogue à celle que nous proposons plus loin pour $[O_2]$. L'équation cinétique donnant $\frac{d[Fe^{+++}]}{dt}$ serait plus compliquée, mais de la même forme que celle que nous proposons.

d) Nous avons analysé au chapitre précédent les difficultés auxquelles on se heurte pour présenter par un schéma cinétique correct les radio-oxydations séparées du fer et du benzène. Les rendements en ions Fe^{+++} et en phénol dans les solutions aérées restent alors constants tant que de l'oxygène est dissous, même lorsque sa concentration devient très faible (chapitre III). Tout au contraire, dans les solutions que nous avons étudiées, le rendement baisse progressivement lorsque la concentration de ce gaz diminue ; il semble donc que le mécanisme de son utilisation soit différent dans les deux cas.

On a ainsi :

		Constante de vitesse de la réaction
(0)	$Fe^{++} + OH \rightarrow Fe^{+++} + OH^-$	k_0
(1)	$RH + OH \rightarrow R + H_2O$	k_1
(2)	$R + O_2 \rightarrow RO_2$	k_2
(3)	$RO_2 + RH \rightarrow RO_2H + R$	k_3
(4)	$RO_2H + Fe^{++} \rightarrow RO + Fe^{+++} + OH^-$	k_4
(4')	$RO + Fe^{++} + H_2O \rightarrow ROH + Fe^{+++} + OH^-$	k_4'
(5)	$H + O_2 \rightarrow HO_2$	k_5
(6)	$RH + H \rightarrow R + H_2$	k_6
(7)	$Fe^{++} + HO_2 \rightarrow Fe^{+++} + HO_2^-$	k_7
(7')	$HO_2^- + H^+ + Fe^{++} \rightarrow Fe^{+++} + OH^- + OH$	k_7'
(8)	$R + H_2O + Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++} + ROH + H^+$	k_8

Examen qualitatif. — Au point de vue simplement qualitatif, si la concentration en ions Fe^{++} est importante relativement à celle de la molécule RH, ou si les constantes de vitesse des réactions (0) et (5) sont élevées par rapport à celles des réactions (1) et (2), on observe, malgré la présence de la molécule RH et quel que soit le débit de l'irradiation, la radio-oxydation du fer avec un rendement très voisin ou identique à celui de solutions aqueuses pures. Lorsque la molécule organique entre en compétition pour les radicaux H et OH avec le fer, l'allure du phénomène observé dépend directement de la concentration en oxygène.

Faible concentration en oxygène. — D'après les résultats expérimentaux, la réaction (5) est très rapide et se produit encore à de faibles concentrations en oxygène. Puisque la formation de H_2O libère plus d'énergie que celle de H_2, la réaction (1) est plus facile que (6), à faible concentration en O_2, les radicaux R seront formés par (1) et réduiront les ions Fe^{+++} formés par la suite des réactions (5) (7) (7'). La réaction (7') produit un radical OH qui sera capté par (1), de telle sorte qu'un oxhydryle produira un radical R, un atome H produira deux Fe^{+++} et un R. Ces deux radicaux R réduiront par la réaction (8) les deux ions Fe^{+++} ainsi formés et le rendement d'oxydation deviendra nul.

Forte concentration en oxygène. — On peut chercher à calculer grossièrement le nombre de maillons de la chaîne (3) nécessaires pour expliquer les plus forts rendements obtenus (barbotage d'O_2, $G \sim 110$), ou tout au moins lui assigner une limite supérieure. Si on admet que la réaction (6) est faible devant (5) et (7) et que les radicaux oxhydryles produits par (7') sont captés par (1), l'oxydation du fer par les autres produits « normaux » de radiolyse de l'eau est réduite d'au

moins 50 p. 100, soit un G de 8 environ et le rendement maximum d'oxydation dû aux radicaux RO_2 est de 100. Chaque molécule RO_2 oxydant deux ions Fe^{++}, la réaction (3) doit se produire avec un rendement de $\frac{110-8}{2} = 51$. D'après nos résultats en absence d'air, le rendement radicalaire de radiolyse de l'eau serait $G_{(H+OH)} = 5{,}0$, la réaction de propagation peut donc se produire environ 10 fois chaque fois qu'une molécule d'eau est décomposée en H et OH.

Expériences de Proskournine et Barelko. — Comme nous l'avons vu au chapitre précédent (p. 28), ces auteurs ont observé une augmentation des rendements en phénol si la solution benzénique est additionnée de fer. Conformément aux réactions (4) et (4¹) cette augmentation est d'autant plus élevée que la concentration en ions Fe^{++} est plus importante. Ils ont trouvé que les ions Fe^{+++} eux aussi, mais à un moindre degré, augmentaient le rendement en phénol, ce qui apporte une confirmation à la réaction (8). Il est possible aussi que RO_2 puisse réagir comme HO_2 sur les ions Fe^{+++} :

$$HO_2 + Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++} + O_2 + H^+$$

$$RO_2 + Fe^{+++} \rightarrow Fe^{++} + R^+ + O_2 ; \qquad R^+ + H_2O \rightarrow ROH + H^+.$$

Ces réactions n'interviendraient qu'à de fortes concentrations en ions Fe^{+++} et il nous semble qu'on peut les négliger dans une étude de l'oxydation du fer.

Expression cinétique des résultats expérimentaux. — L'équation cinétique suivante rend compte de la quantité d'ions ferriques formés à l'instant t par une dose d'énergie absorbée It et par unité de volume, en présence d'une substance organique RH et d'oxygène :

$$[Fe^{+++}]_t = A(1 - e^{-k(It)} + BIt(1 + \varepsilon(I)]. \qquad (1)$$

Les paramètres A, k, B sont des fonctions exclusives de $[Fe^{++}]_0$, $[RH]_0$, $[O_2]_0$ et I. Rappelons que nous avons admis au début de ce chapitre que $[RH]_t = [RH]_0 = \text{cte}$.

Dans le cas du cyclohexane, et en exprimant les concentrations en 10^{16} molécules cm^{-3}, l'énergie en 10^{18} ev. cm^{-3} (unités qui permettent d'avoir immédiatement le rendement en unités G), ces paramètres ont les valeurs suivantes :

$$A = 43 + 0{,}11[Fe^{++}]_0 ; \; k = \frac{1}{1{,}8 + 0{,}005[Fe^{++}]_0} ; \; B = \frac{0{,}004[Fe^{++}]_0}{1}.$$

La fonction $\varepsilon(I)$ n'a pas été explicitée ; elle constitue un terme correctif peu important, qui rend compte du fait que BI n'est pas rigoureusement constant mais croît légèrement avec I ; on peut la négliger en

première approximation. La figure 23 montre dans le cas du cyclohexane l'accord entre les points calculés par l'équation (1) et les points expérimentaux.

En dérivant l'équation (1) par rapport au temps, on peut calculer à chaque instant la vitesse d'oxydation :

$$\frac{d[Fe^{+++}]}{dt} = Ake^{-kIt} + BI(1 + \varepsilon_{(I)}). \qquad (2)$$

Les courbes des figures 24 et 25 sont obtenues, pour le cyclohexane et le benzène respectivement, en portant en ordonnées les valeurs calculées de ces vitesses en fonction de la concentration en ions Fe^{+++} au même instant ; la réaction globale est tout d'abord d'ordre 1 par rapport à Fe^{+++} puis d'ordre 0. On voit qu'il y a superposition de deux phénomènes, l'un indépendant de la concentration en $[Fe^{+++}]_t$ mais proportionnel à $[Fe^{++}]_0$, et l'autre indépendant de $[Fe^{+++}]_t$ et peu influencé par $[Fe^{++}]_0$. Le terme Ak est pratiquement constant, comme le montrent les tableaux suivants, lorsque I varie de 0,03 à 1.10^{18} ev/cm³/heure et lorsque $[Fe^{++}]_0$ varie de 5.10^{-3} M à $8,3\ 10^{-4}$ M. Le produit BI, pour $[Fe^{++}]_0$ donné, est constant, dans la limite des erreurs expérimentales, pour le cyclohexane ; pour le benzène, il croît légèrement, mais nettement, lorsque I croît. On a donc, C_1 et C_2 étant deux constantes :

$$\frac{d[Fe^{+++}]}{dt} = C_1 Ie^{-kIt} + C_2 + \varepsilon(I) \qquad (3)$$

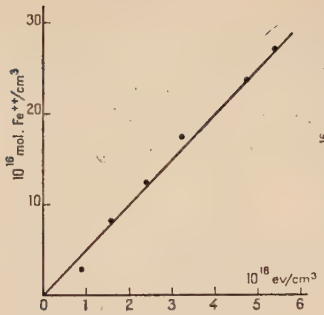
Tableau IV

(*Cyclohexane*).

$[Fe^{++}]_0$ (10^{15} mol.cm^{-3})	I (10^{18} ev.cm^{-3}.h^{-1})	k	Ak	BI
300	1,29	0,3	22,5	1,75
»	0,67	0,3	24,2	1,12
»	0,54	0,3	23,7	1,3
»	0,40	0,3	23,7	1,16
»	0,195	0,3	23,7	1,5
»	0,041	1,3	26,5	0,93
234	0,54	0,5	23,8	1
169	»	0,40	24,2	0,9
110	»	0,43	24,6	0,33
50	»	0,45	22,5	0,06

* L'allure presque rectiligne des courbes obtenues à faible intensité rend cette détermination assez délicate ; l'écart observé est donc dans ce cas dans la limite des erreurs expérimentales.

FIG. 21



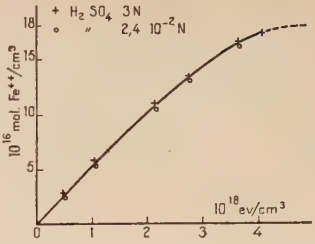
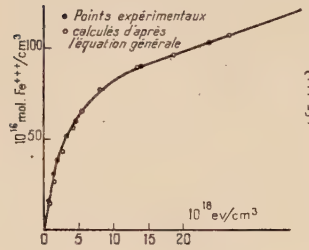


FIG. 22

FIG. 23



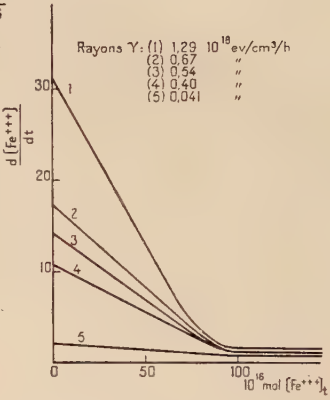


FIG. 24

FIG. 25

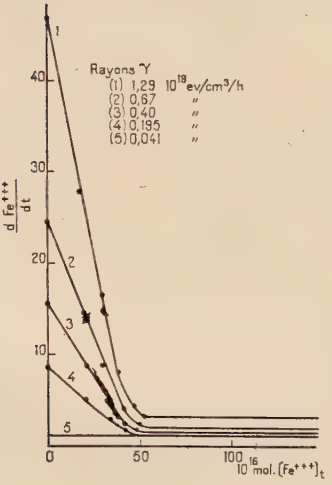


Fig. 21.

$[Fe^{+++}]_0 = 5.10^{-4}$ N + butanol à saturation. H_2SO_4 = 0,8 N.
Rayons γ : 6,4. 10^{18} ev/cm³/h.

Fig. 22.

$[Fe^{+++}]_0 = 3.10^{-4}$ N + butanol à saturation.
Rayons γ ; 6,4. 10^{18} ev/cm³/h.

Fig. 23.

$[Fe^{++}]_0 = 5.10^{-3}$ M + cyclohexane.
Rayons γ : 1,29. 10^{18} ev/cm³/h.

Fig. 24.

$$\frac{d[Fe^{+++}]_t}{dt} = f_{([Fe^{+++}]t)} \cdot [Fe^{++}]_0 = 5.10^{-3}\ M + \text{cyclohexane.}$$

Fig. 25.

$$\frac{d[Fe^{+++}]_t}{dt} = f_{([Fe^{+++}]t)} \cdot [Fe^{++}]_0 = 5.10^{-3}\ M + \text{benzène.}$$

TABLEAU V

(*Benzène* $[Fe^{++}]_0 = 5.10^{-3}$ M).

I 10^{18} ev.cm^{-3}.h^{1-}	k	Ak	BI
1,22	0,94	38,2	3,1
0,62	0,94	38,6	1,84
0,37	1,09	40,5	1,45
0,205	1,0	40,0	1,1
0,041	0,94	34,3	1,2

* Même remarque qu'au tableau IV, page 34.

Analyse du mécanisme proposé. — Nous admettrons qu'un état stationnaire est rapidement atteint pour tous les radicaux ou entités chimiques transitoires formés par les diverses réactions, ainsi que pour les molécules de peroxyde organique RO_2H ; cette dernière hypothèse n'est plus exacte aux fortes intensités et à faible concentration en Fe^{++} (effet prolongé) mais se justifie dans tous les autres cas par le fait qu'on n'a observé aucune oxydation supplémentaire des ions Fe^{++} en chauffant le mélange réactionnel après l'irradiation.

On a donc :

$$0 = \frac{d[OH]}{dt} = \frac{d[H]}{dt} = \frac{d[R]}{dt} = \frac{d[RO_2]}{dt} = \frac{d[RO]}{dt} = \frac{d[RO_2H]}{dt} = \frac{d[HO_2]}{dt} = \frac{d[HO_2^-]}{dt}$$

ce qui permet de calculer :

$$\frac{d[Fe^{+++}]}{dt} = 2k_0[Fe^{++}][OH] + 2k_2[R][O_2] - 2k_6[RH][H].$$

Posons :

$$k_0[Fe^{++}] + k_1[RH] = U \qquad \text{et} \qquad k_5[O_2] + k_6[RH] = V.$$

Il vient :

$$[OH] = GI\left(\frac{1}{U} + \frac{k_5[O_2]}{U.V}\right); \qquad [H] = \frac{GI}{V}$$

$$[R] = GI\left(\frac{[RH]}{k_3[Fe^{+++}]}\left(\frac{k_1}{U} + \frac{k_1k_5[O_2]}{U\ V} + \frac{k_6}{V}\right)\right)$$

$$\frac{d[Fe^{+++}]}{dt} = 2GI\left\{\frac{k_0[Fe^{++}]}{U} - \frac{k_6[RH]}{V} + [O_2]\right.$$
$$\left.\left[\frac{k_2[RH]}{k_8[Fe^{+++}]}\left(\frac{k_4}{U} + \frac{k_4k_5[O_2]}{U.V} + \frac{k_6}{V}\right) + \frac{k_0k_5[Fe^{++}]}{U\,V}\right]\right\}.$$

Comme nous l'avons vu au chapitre précédent, il semble que la formation de HO_2 soit peu affectée par une diminution même importante de la concentration en oxygène ; de plus, la variation de $[O_2]$ au cours du temps est relativement faible devant $[RH]$ (*). C'est pourquoi nous pensons qu'on ne commet pas une grosse erreur en remplaçant $[O_2]_t$ par $[O_2]_0$ dans l'expression U. Pour les mêmes raisons, on peut négliger, à seule fin d'alléger le calcul $\frac{k_4k_5[O_2]}{U\,V}$ devant $\frac{k_4}{U} + \frac{k_6}{V}$.

Pour calculer correctement la valeur de la concentration en oxygène à chaque instant dans le liquide irradié, il faudrait considérer, en admettant qu'on puisse négliger la convection thermique, qu'elle résulte de deux processus distincts :

— la diffusion de l'oxygène de l'air de l'interphase air-liquide vers le sein du liquide irradié ;

— la consommation de cet oxygène par les différentes réactions induites par le rayonnement. On peut, en première approximation, supposer que le coefficient D de diffusion de l'oxygène est indépendant de la concentration de ce gaz dans le liquide ; de même, sans préjuger de la nature des réactions chimiques qui consomment cet oxygène, on peut considérer qu'une de ces réactions est déterminante et qu'elle est du premier ordre relativement à ce gaz. Soit k la constante de vitesse de cette réaction. On a alors, en appliquant la loi de Fick :

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - kc$$

où c est la concentration en oxygène à l'instant t et à une distance x de l'interphase air-liquide. Les conditions aux limites sont :

$$c = [O^2]_0 \text{ pour } t = 0 \text{ quel que soit } x \geqq 0$$
$$c = [O^2]_0 \text{ pour } x = 0 \text{ quel que soit } t \geqq 0$$

selon l'hypothèse que la couche liquide en contact avec l'air ambiant est

---

(*) D'après des déterminations anciennes de Geffcken ([73]) et de Christoff ([74]), la solubilité de l'oxygène dans l'acide sulfurique dilué est inférieure de 10 p. 100 environ à celle dans l'eau pure. Les sels dissous diminuent encore cette valeur qui atteindrait environ 2.10^{-4} M aux fortes concentrations en ions Fe^{++} (2.10^{-2} M) étudiées ([75]) ([76]).

([73]) G. Geffcken, *Zeit. phys. chem.*, 1904, **49**, 269.

([74]) A. Christoff, *Ibidem*, 1906, **55**, 622.

([75]) A. L. H. Gameson et K. G. Robertson, *J. of Appl. chem.*, 1955, **9**, 502.

([76]) G. A. Truesdale, A. L. Downing et G. F. Lowden, *Ibidem*, 1955, **1**, 53.

constamment saturée en oxygène. La résolution de cette équation différentielle conduirait à la fonction $[O_2] = f_{(x,t)}$; pour obtenir la fonction cherchée $[O_2] = f_{(t)}$, il faudrait alors intégrer cette première fonction pour toutes les valeurs de x comprises entre o et h, h étant la hauteur du volume irradié.

Devant les difficultés du traitement mathématique, le manque d'information sur les valeurs numériques des constantes D et k et le fait qu'on ne saurait négliger la convection, nous avons préféré rechercher une solution tout à fait approximative en envisageant le problème différemment. Nous avons admis, comme plus haut, que la couche superficielle du volume liquide irradié était constamment saturée d'air à la pression atmosphérique ; mais nous avons supposé en outre que la diffusion du gaz pouvait être assimilée à la propagation vers le sein du liquide d'une couche mince isssue de la nappe superficielle. Cette méthode, dite de la couche de diffusion, permet de calculer une concentration moyenne globale du volume soumis à la diffusion en interprétant ce dernier phénomène comme une réaction chimique du premier ordre ; elle est couramment employée, en électrochimie par exemple, pour calculer la concentration moyenne au cours de l'électrolyse d'une solution en fonction des variations instantanées de concentration qui se produisent aux électrodes. Soit k_D la vitesse de diffusion de cette couche ; on aura ainsi la suite de réactions :

$$[O_2]_{0\ \text{(couche superficielle)}} \xrightarrow{k_D} [O_2]_{\text{(moyen au sein du volume réactionnel)}}$$

$$O_{2\ \text{(moyen au sein du volume réactionnel)}} + R \xrightarrow{k_2} RO_2$$

$$O_{2\ \text{(moyen au sein du volume réactionnel)}} + H \xrightarrow{k_5} HO_2$$

ce qui permet d'écrire :

$$\frac{d[O_2]}{dt} = k_D([O_2]_0 - [O_2]) - k_2[R][O_2] - k_5[H][O_2]$$

$$[O_2] = [O_2]_0\left(\frac{k_D}{k_2[R] + k_5[H] + k_D} + \frac{k_2[R] + k_5[H]}{k_2[R] + k_5[H] + k_D}\, e^{-(k_2[R] + k_5[H] + k_D)t}\right).$$

Nos expériences ont montré que k_D était très notablement inférieur à $k_5[H] + k_2[R]$. On ne commet donc pas une grosse erreur en négligeant k_D dans $k_2[R] + k_5[H] + k_D$.

On a ainsi :

$$[O_2]_t = [O_2]_0\left(\frac{k_D}{GI\left(\frac{k_5}{V} + \frac{k_2[RH]}{k_8[Fe^{+++}]}\left(\frac{k_4}{U} + \frac{k_6}{V}\right)\right)}\right) + e^{-GIt\left(\frac{k_5}{V} + \frac{k_2[RH]}{k_8[Fe^{+++}]}\left(\frac{k_4}{U} + \frac{k_6}{V}\right)\right)}$$

$$\frac{d[Fe^{+++}]}{dt} = 2GI[O]_{20}\left[\frac{k_2[RH]}{k_8[Fe^{+++}]}\left(\frac{k_4}{U}+\frac{k_6}{V}\right)+\frac{k_0k_5[Fe^{++}]}{U.V}\right]$$
$$\times e^{-GIt\left(\frac{k_5}{V}+\frac{k_2[RH]}{k_8[Fe^{+++}]}\left(\frac{k_4}{U}+\frac{k_6}{V}\right)\right)}$$
$$+ k_D[O_2]_0\frac{\frac{k_2[RH]}{k_8[Fe^{+++}]}\left(\frac{k_4}{U}+\frac{k_6}{V}\right)+\frac{k_0k_5[Fe^{++}]}{U.V}}{\frac{k_2[RH]}{k_8[Fe^{+++}]}\left(\frac{k_4}{U}+\frac{k_6}{V}\right)+\frac{k_5}{V}}$$
$$+ 2GI\left(\frac{k_0[Fe^{++}]}{U}-\frac{k_6[RH]}{V}\right)$$

[RH] étant une constante et $[Fe^{++}]$ et $[Fe^{+++}]$ entrant dans les fractions à la fois au numérateur et au dénominateur, $\frac{d[Fe^{+++}]}{dt}$ est bien de la forme trouvée expérimentalement (équation (4)), surtout si on considère que $[O_2]_0$ croît légèrement (75) (76) lorsque $[Fe^{++}]_0$ décroît.

Rappelons que la concordance entre les formes mathématiques de deux dérivées ne permet pas d'affirmer l'identité des formes intégrées. Il nous a semblé assez vain d'essayer dans ces conditions d'en tirer des renseignements sur les valeurs numériques des différentes constantes de vitesse des réactions mises en jeu. Notre but a été simplement de montrer qu'on pouvait concevoir un schéma simplifié rendant compte des faits observés dans le cadre des conceptions actuelles de la radiochimie.

En absence d'air.

Cas général. — Nous examinerons tout d'abord le cas général de la réduction des ions Fe^{+++} en présence d'une substance organique donnée RH, telle que les radicaux R formés par radiolyse en solution aqueuse soient susceptibles de céder un électron et de réduire ainsi les ions Fe^{+++}, conformément aux conceptions de Waters que nous avons analysées dans le chapitre III. Nous écrirons tout d'abord que la radiolyse de l'eau conduit à un certain nombre de radicaux OH, d'atomes H, de molécules d'hydrogène, d'eau oxygénée, et d'autres produits radiolytiques non déterminés qui peuvent se trouver portés à des états d'excitation variés et que nous avons notés H_2O^* :

$$\eta H_2O \rightarrow \alpha H + \beta OH + \gamma H_2 + \delta H_2O_2 + \ldots . \; m(H_2O)^*.$$

On est alors conduit au schéma suivant :

(0) $Fe^{++} + OH \rightarrow Fe^{+++} + OH^-$
(1) $RH + OH \rightarrow R + H_2O$
(2) $RH + H \rightarrow R + H_2$
(3) $Fe^{+++} + R + H_2O \rightarrow Fe^{++} + ROH + H^+$

ou :

$$(3\ bis)\ Fe(OH)^{++} + R \rightarrow Fe^{++} + ROH$$
$$(4)\ Fe^{++} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+++} + OH^- + \dot{O}H.$$

Pour se conformer aux résultats expérimentaux, lorsque la concentration en molécule RH est nulle, on doit ajouter la réaction stœchiométrique suivante, que nous ne détaillerons pas en raison des difficultés qu'elle soulève, comme nous l'avons vu au chapitre III :

$$(5)\ Fe^{++} + \alpha H + \beta H_2 + \ldots . m(H_2O) \rightarrow Fe^{+++} + H_2.$$

Remarquons que, tant que le rendement de réduction reste constant malgré l'accumulation d'ions Fe^{++}, on doit considérer que la réaction (0) n'intervient pas, c'est-à-dire que tous les oxhydryles sont captés par (1). Nous avons écrit que l'eau oxygénée réagissait avec les ions Fe^{++} après qu'il s'en soit accumulé suffisamment (réaction (4)) ; les ions Fe^{+++} ainsi formés sont réduits quantitativement du fait que les oxhydryles produits par (4) sont utilisés selon la réaction (1) pour former des radicaux R réducteurs ; la somme des réactions (4) (1) et (3) aboutit à une décomposition catalytique de l'eau oxygénée, sans influence sur le rendement de réduction. Si la molécule RH peut être oxydée par H_2O_2 selon :

$$(6)\ RH + H_2O_2 \rightarrow ROH + H_2O.$$

Cette dernière réaction est équivalente, comme l'ont fait remarquer Kolthoff et Médalia, à la somme des réactions (4) (1) et (3), c'est pourquoi nous n'en tiendrons pas compte. De même la réaction :

$$(6\ bis)\ R + H_2O_2 \rightarrow ROH + OH$$

est équivalente à la somme des réactions (3) et (4).

Si les atomes d'hydrogène sont susceptibles de réduire les ions Fe^{+++} selon :

$$(7)\ Fe^{+++} + H \rightarrow Fe^{++} + H^+$$

cette réaction est équivalente du point de vue du rendement de réduction à la somme des réactions (2) et (3). On ne peut l'en distinguer que par la mesure des rendements en produits organiques ou en hydrogène. Devant les difficultés souvent présentées par l'obtention d'un bilan complet en produits organiques, nous avons préféré mesurer le rendement en hydrogène. Ces considérations générales vont nous permettre d'aborder les cas particuliers du cyclohexane, du benzène et du butanol que nous avons étudiés.

Réduction en présence de cyclohexane. — La diminution du rendement au fur et à mesure qu'apparaissent des ions Fe^{++} montre que la captation des atomes d'hydrogène et des radicaux oxhydryles par le cyclohexane devient incomplète pour des doses élevées. Dans la limite

des concentrations étudiées, on a vu que le rendement restait égal à 0,93 pour une concentration en Fe^{++} allant jusqu'à $3{,}5 \cdot 10^{-2}$ M, tandis que la concentration en cyclohexane est au plus de 10^{-3} M. Sans entrer dans le détail du mécanisme envisagé, on peut calculer grossièrement la fraction des produits radiolytiques qui continuent à être captés par le cyclohexane. Soit a le nombre de ces produits formés dans l'eau par 100 ev. En l'absence de cyclohexane, ils oxydent Fe^{++} avec un rendement de 8 ; en présence de cyclohexane et en absence de Fe^{++} ils réduisent Fe^{+++} avec un rendement de 5. Lorsque le rendement de réduction est de 0.93, on peut calculer que 68 p. 100 des radicaux a sont encore captés par le cyclohexane. Soit $k_{Fe^{++}}$ la constante de vitesse globale de la réaction des ions Fe^{++} et des produits radiolytiques de l'eau autres que H_2O_2, $k_{\text{cyclohexane}}$ la même constante pour le cyclohexane.

On a :

$$\frac{10^{-3}\,\text{M} \cdot k_{\text{cyclohexane}}}{3{,}5 \cdot 10^{-2}\,\text{M} \cdot k_{Fe^{++}}} = \frac{68}{32}$$

d'où :

$$\frac{k_{\text{cyclohexane}}}{k_{Fe^{++}}} = 75.$$

Comme $3{,}5 \cdot 10^{-2}$ M n'est pas la concentration limite pour laquelle le rendement est encore de 0,93, on peut dire que la constante de vitesse globale du cyclohexane avec les divers produits de radiolyse de l'eau est au moins 75 fois supérieure à cette même constante pour les ions Fe^{++}.

Le résultat n'est pas très différent si l'on admet avec Allen une formation moléculaire d'eau oxygénée avec un rendement de 0.9. Comme H_2O_2 peut oxyder deux ions Fe^{++}, le rendement d'oxydation de Fe^{++} par les autres produits de radiolyse de l'eau n'est plus que de 6,2. Comme nous l'avons vu, l'eau oxygénée est décomposée au cours de la réduction sans intervenir sur le rendement de réduction, il n'y a plus que 64 p. 100 des radicaux qui soient captés par le cyclohexane, le rapport $\frac{k_{\text{cyclohexane}}}{k_{Fe^{++}}}$ devient égal à 70, c'est-à-dire du même ordre de grandeur que précédemment.

Réduction en présence de benzène. — Le benzène apparaît à divers points de vue comme un cas limite : en effet, comme nous l'avons vu, l'énergie de liaison de $C_6H_5 - H$, très voisine de celle de la liaison $H - H$, rend douteuse la réaction :

$$C_6H_5H + H \rightarrow C_6H_5 + H_2.$$

D'autre part, selon Baxendale ([77]), les radicaux phényles pourraient

([77]) J. H. Baxendale et J. Magee, *Far. Soc. Disc.*, 1953, **14**, 160.

non seulement réduire Fe^{+++} (réaction (3)), mais aussi oxyder Fe^{++}, selon :

$$(8)\quad Fe^{++} + H^+ + C_6H_5 \rightarrow Fe^{+++} + C_6H_6.$$

Cette hypothèse qui est conforme aux résultats expérimentaux (réduction diminuée lorsque l'acidité croît) peut rendre compte des équilibres d'oxydo-réduction ainsi que des faibles rendements en hydrogène mesurés dans tous les cas. La diversité des réactions de compétition qui peuvent jouer selon les rapports de concentration Fe^{++}, Fe^{+++}, benzène, rend délicate l'interprétation des résultats expérimentaux. En particulier, il est difficile d'affirmer, comme on pourrait être tenté de le faire, que le rendement, compris entre 0,37 et 0,46 que nous avons déterminé pour l'hydrogène, correspond, aux erreurs d'expériences près, au rendement moléculaire en hydrogène de la réaction F d'Allen et pour lequel il a calculé des valeurs comprises entre 0,48 (H_2SO_4 0,8 N) et 0,6 (H_2O). On voit que, dans ce cas fort complexe, il est nécessaire d'obtenir également des renseignements sur les rendements en phénol et en diphényle avant de pouvoir établir un schéma satisfaisant.

Réduction en présence de butanol. — Lorsque la concentration en butanol est élevée, nous avons vu que le rendement de réduction est de $5,0 \pm 0,1$, le rendement en hydrogène de $4,0 \pm 0,2$ et que l'apparition d'ions Fe^{++} ne fait pas baisser le rendement de réduction. La valeur élevée du rendement en hydrogène exclue l'hypothèse que la réduction serait due, en totalité ou pour une part importante, à la réaction (7) qui consommerait des atomes H sans dégager d'hydrogène. Les résultats expérimentaux conduisent à préférer un processus inverse. Si on admet le schéma proposé au paragraphe (1) composé des seules réactions (1) (2) (3) (4) :

$$(1)\quad CH_3(CH_2)_2CH_2OH + OH \rightarrow CH_3(CH_2)_2\dot{C}HOH + H_2O$$

$$(2)\quad CH_3(CH_2)_2CH_2OH + H \rightarrow CH_3(CH_2)_2\dot{C}HOH + H_2$$

$$(3)\quad CH_3(CH_2)_2\dot{C}HOH + Fe^{+++} + HO_2 \rightarrow Fe^{++} + CH_3(CH_2)_2CH\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix} + H^+$$

$$(4)\quad Fe^{++} + H_2O_2 \rightarrow Fe^{+++} + OH^- + OH$$

suivies dans le cas du butanol de :

$$CH_3CH_2CH_2\overset{OH}{\underset{|}{C}}H - OH \rightarrow CH_3CH_2CH_2CHO + H_2O$$

on voit qu'on a pour le rendement de radiolyse de l'eau, en reprenant les notations du paragraphe (1) :

$$G_{Fe^{++}} = 5 = \alpha + \beta ; \qquad G_{H_2} = 4 = \alpha + \gamma$$

accompagnées de l'égalité stœchiométrique :

$$\alpha + 2\gamma = \beta + 2\delta = G_{(-H_2O)}.$$

Il vient immédiatement :

$$\delta = \alpha + \gamma - \frac{\alpha + \beta}{2}; \qquad \text{ou :} \qquad G_{H_2O_2} = G_{H_2} - \frac{G_{Fe^{++}}}{2} = 1{,}5.$$

Plusieurs auteurs ont déterminé récemment les rendements α, β, γ et δ pour 100 ev dans l'eau irradiée à différents *p*H pour divers rayonnements. Ces déterminations, que nous avons réunies dans le tableau suivant pour les rayons γ de ^{60}Co, ne résultent pas en général de mesures directes ; dans chaque cas, comme dans le cas présent, elles découlent de schémas réactionnels variés (tableau VI).

La valeur que nous proposons pour $\alpha + \beta$, $5{,}0 \pm 0{,}1$ est en bon accord avec la détermination du rendement radicalaire de Dewhurst et Burton ; comme eux, nous n'avons pas trouvé de variation significative en fonction de l'acidité. Ce résultat concorde également avec celui de Sworski à *p*H 2 et d'Hochanadel à *p*H 7.

De même la somme $\alpha + \gamma = 4{,}0 \pm 0{,}1$ est voisine de celles qu'on peut calculer à partir des données du tableau VI en milieu acide ; elle

Tableau VI

$\alpha = G_H$	$\beta = G_{OH}$	$\gamma = G_{H_2}$	$\delta = G_{H_2O_2}$	G_{H_2O}	Acidité de l'eau irradiée	Références
3,64	2,86	0,48	0,87	4,6	0,8 N H_2SO_4	Sworski [56] et Johnson [78].
2,6	1,7	0,6	1,05	3,8	*p*H = 7	Allen [62].
3,70	2,92	0,39	0,78	4,48	0,8 N H_2SO_4	Sworski [61].
2,73	2,12	0,42	0,75	3,62	*p*H = 2	*Id.*
2,8	2,1	0,4	0,76	3,62	*p*H = 7	Hochanadel [79] [80].
3,45	2,56	0,35	0,80	4,16	*p*H = 2,1	Hart [81].
$\alpha + \beta = 5{,}0$		0,42			$8 > pH > 0{,}3$	Dewhurst et Burton [82].
$\alpha + \beta = 5{,}08$						Johnson et Weiss [83].

([78]) Johnson, résultats non publiés, d'après Allen ([64]).
([79]) C. J. Hochanadel, *J. Phys. Chem.*, 1952, **56**, 587.
([80]) J. A. Ghormley et C. J. Hochanadel, *J. Am. chem. Soc.*, 1954, **76**, 3351.
([81]) E. J. Hart, *J. Am. chem. Soc.*, 1955, **77**, 5786.
([82]) H. A. Dewhurst et M. Burton, *J. Am. chem. Soc.*, 1955, **77**, 5781.
([83]) E. R. Johnson et J. Weiss, *J. Chem. Phys.*, 1954, **22**, 752.

est plus élevée que la moyenne des déterminations à pH voisin de 2. Quant au rendement en eau oxygénée moléculaire que nous avons calculé, il est très notablement supérieur à toutes les précédentes déterminations. Si on admet la valeur de 0,4 pour γ, conformément à la moyenne des déterminations précédentes, ainsi qu'à celles de Miller et Wilkinson ([84]), Schwartz, Losee et Allen ([85]), Cottin et Lefort ([86]), nos résultats conduiraient à $\alpha = 3{,}6$ et $\beta = 1{,}4$.

En l'absence de bilan complet des transformations chimiques induites par les rayons γ, il nous semble hasardeux d'attacher à ces chiffres une signification bien précise. Le schéma proposé plus haut est en effet en défaut si tous les produits de radiolyse de l'eau, autres que l'hydrogène et l'eau oxygénée moléculaire, ne sont pas captés par le soluté organique. D'autre part, tous les radicaux R peuvent ne pas être utilisés pour la réduction des ions Fe^{+++} selon la réaction (3). Aux fortes concentrations en alcool, on aurait compétition entre cette réaction et la suivante :

$$(8)\quad R + RH \rightarrow R - R + H$$

conduisant dans le cas du butanol au 4,5 octane diol ou octylène glycol. En l'absence d'analyse des produits organiques, il est difficile de choisir entre ces deux explications, qui ne s'excluent du reste pas l'une l'autre. Nous retiendrons de cette discussion :

1° Le fait que la réduction des ions Fe^{+++} en présence de butanol ne peut s'expliquer par la réaction (7).

2° Le rendement « radicalaire » de radiolyse de l'eau par les rayons γ de ^{60}Co est au moins égal à $5{,}0 \pm 0{,}1$ en solution sulfurique de concentration comprise entre $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ N et 3 N.

CHAPITRE V

Conclusion.

On sait que l'oxydation du sulfate ferreux, dosimètre d'un emploi courant en chimie des radiations, est très sensible à des traces d'impuretés. Nous avons entrepris l'étude de cette sensibilisation aux rayons γ, X et α, en ajoutant systématiquement aux solutions ferreuses des substances organiques choisies parmi les plus inertes chimiquement

---

([84]) N. Miller et J. Wilkinson, *Trans. Far. Soc.*, 1954, **50**, 690.

([85]) H. A. Schwartz, J. P. Losee et A. O. Allen, *J. Am. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 4693.

([86]) M. Cottin et M. Lefort, *J. Chim. Phys.*, 1955, **52**, 545.

(benzène, cyclohexane). Pour des systèmes mixtes ainsi constitués, l'oxydation n'est plus proportionnelle à la dose ; l'intensité du rayonnement, la concentration des solutions irradiées constituent alors autant de facteurs dont nous avons étudié l'influence. Nous avons pu montrer qu'à une accélération initiale de l'oxydation (augmentée 5 fois pour le cyclohexane), pouvait succéder, aux fortes intensités, une inhibition quasi totale. Lorsqu'on fait barboter de l'air dans la solution pendant l'irradiation, on supprime cette inhibition, ainsi que l'effet d'intensité. Ces deux phénomènes ont ainsi pu être attribués à un déficit de la concentration en oxygène, bien que les irradiations aient été effectuées dans des tubes contenant de l'air à la pression atmosphérique. L'oxygène participe donc à des réactions en chaîne analogues à celles qu'on observe dans le cas des oxydations thermiques et la vitesse de sa consommation est, à fortes intensités, supérieure à la vitesse de sa diffusion.

Nous avons établi l'expression mathématique des résultats obtenus et présenté un mécanisme dont le traitement cinétique conduit à une équation d'un type conforme à l'équation expérimentale. Ce mécanisme montre qu'il n'est pas nécessaire de faire intervenir l'énergie d'excitation des molécules d'eau (leur participation aux réactions chimiques, souvent soupçonnée, n'a jamais pu être prouvée) pour expliquer les rendements élevés rapportés ci-dessus ; l'analogie de comportement des hydrocarbures aliphatiques et du benzène rend peu probable un mécanisme de transfert de cette énergie d'excitation des molécules d'eau aux molécules organiques.

En l'absence d'air, alors que des solutions ferreuses pures sont encore oxydées par les rayonnements, on observe une réduction des ions Fe^{+++} ; cette réduction peut être totale (cyclohexane, butanol) ou aboutir à un état stationnaire (benzène). Son rendement n'est pas influencé par l'intensité ; il se forme en même temps de l'hydrogène que nous avons pu doser. Nous avons donné un schéma de cette réduction. Il ressort des résultats expérimentaux que la réduction des ions Fe^{+++} n'est pas due aux atomes H formés par radiolyse de l'eau, mais bien aux radicaux organiques, ce qui constitue à la fois une preuve de leur existence et une confirmation de leurs propriétés réductrices. La valeur maximum du rendement de réduction permet d'attribuer au rendement radicalaire de radiolyse de l'eau par les rayons γ de ^{60}Co, $G_{(H+OH)}$, la valeur de $5.0 \pm 0{,}1$ (pour $G_{Fe^{+++}} = 15{,}6$) à $pH \leqslant 2$.

(Laboratoire Curie, Institut du Radium, Paris).

ÉTUDE DE LA VARIATION THERMIQUE DES SUSCEPTIBILITÉS MAGNÉTIQUES DE QUELQUES CRISTAUX ORGANIQUES (*)

Par Nicole LUMBROSO-BADER

INTRODUCTION

Les premiers travaux sur l'anisotropie diamagnétique des composés organiques ont été effectués en 1933 par Krishnan et ses coll. (1) (2), puis par Lonsdale (3). Leur objet principal était d'appliquer les méthodes de mesure de l'anisotropie magnétique à la détermination de la position des molécules dans les cristaux. La mesure des susceptibilités principales des cristaux peut, en effet, apporter des renseignements précieux : les anisotropies cristallines mesurées dépendent, d'une part, de la valeur de l'anisotropie des molécules et, d'autre part, de l'orientation des molécules dans le cristal. D'où la possibilité, à partir de ces mesures, d'évaluer l'un des facteurs, si l'autre est connu ou peut être estimé. Les mesures d'anisotropie magnétique ont permis très souvent d'émettre des hypothèses de structure ou de les contrôler, en particulier dans le cas des composés aromatiques qui présentent une grande anisotropie.

Lonsdale (4) a développé une autre application intéressante des mesures d'anisotropie magnétique : elle consiste à évaluer la distance moyenne des électrons externes des atomes de carbone aux noyaux des atomes dont ils dépendent. Tandis qu'on a pu constater, sur une série de composés aromatiques, que la distance moyenne au noyau des électrons était pratiquement constante, on a noté un rayon moyen des

---

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 17 juin 1955.

(1) K. S. Krishnan, B. C. Guha et S. Banerjee, *Trans. Roy. Soc. London*, 1933, A **231**, 235.

(2) K. S. Krishnan et S. Banerjee, *Ibid.*, 1935, A **234**, 265.

(3) K. Lonsdale et K. S. Krishnan, *Proc. Roy. Soc. London*, 1936, A. **156**, 597.

(4) K. Lonsdale, *Ibid*, 1937, A **159**, 149.

orbites des électrons π très différent suivant les composés étudiés : l'anisotropie magnétique rend compte de la délocalisation des électrons π qui occupent des orbites moléculaires étendues au périmètre de la molécule.

Le problème de la variation de l'anisotropie diamagnétique avec la température n'a pratiquement pas été étudié. Notons pourtant une étude de Nilakantan sur le résorcinol [5] entre les températures de 25° C et 95° C : son anisotropie magnétique diminue au fur et à mesure que l'on se rapproche du point de fusion. Nous laisserons de côté les travaux bien connus de Krishnan et Ganguli sur le graphite [6], que ses propriétés magnétiques et électriques rapprochent des éléments à caractère métallique.

Nous avons montré que l'anisotropie magnétique est fonction de l'oscillation des molécules dans les cristaux. Nous avons mesuré les susceptibilités principales cristallines à température ordinaire et à basses températures. Les variations observées ne pouvant pas, comme nous le verrons, être raisonnablement attribuées à des variations de susceptibilité moléculaire, nous avons étudié l'influence des oscillations thermiques sur les anisotropies cristallines.

Notre travail comprend donc essentiellement :

1° La mise au point d'un appareil permettant de mesurer les susceptibilités principales des cristaux à la température ordinaire et à basses températures ; nous avons travaillé aux températures de l'azote et de l'hydrogène liquides.

2° Une étude des susceptibilités cristallines à température ordinaire et à basses températures des composés suivants : naphtalène, anthracène, diphényle, dibenzyle, stilbène, azobenzène, parabenzoquinone et paradibromobenzène.

3° Un essai d'interprétation des résultats

CHAPITRE PREMIER

Principe de la détermination des susceptibilités principales d'un cristal.

Définitions. — On sait que si une substance est placée dans un champ magnétique $\vec{H}$, elle se comporte comme si chacun de ses éléments de volume devenait un petit aimant de moment magnétique $\vec{I}dv$. $\vec{I}$ est l'intensité d'aimantation.

---

(5) P. Nilakantan, *Nature*, London, 1937, **140**, 29.

(6) N. Ganguli et K. S. Krishnan, *Proc. Roy. Soc. London*, 1941, A **177**, 168.
K. S. Krishnan et N. Ganguli, *Nature*, London, 1937, **139**, 155 ; *Zeits. f. Krist.*, 1939, A **100**, 530.

Si le vecteur aimantation est de même sens que le vecteur $\vec{H}$, la substance est para- ou ferro-magnétique. Si les deux vecteurs sont de sens contraire, la substance est diamagnétique. Nous utiliserons, en outre, pour caractériser les substances certaines grandeurs dont nous rappellerons brièvement les définitions :

La susceptibilité magnétique k, intensité d'aimantation par unité de champ soit :

$$\frac{\vec{I}}{\vec{H}} = k.$$

La susceptibilité magnétique spécifique : elle correspond au quotient du moment magnétique rapporté à 1 g de substance par le champ. On a donc :

$$\chi = \frac{k}{\rho},$$

ρ étant la masse spécifique de la substance.

Les susceptibilités k et χ sont positives pour les corps para- et ferromagnétiques, négatives pour les corps diamagnétiques ; elles sont indépendantes du champ. On définira encore :

La susceptibilité atomique χ_A, produit de la susceptibilité spécifique d'un élément par sa masse atomique A :

$$\chi_A = \chi . A.$$

La susceptibilité moléculaire, produit de la susceptibilité spécifique du corps pur par sa masse moléculaire M :

$$\chi_M = \chi . M.$$

Anisotropie magnétique. Théorie générale. — Dans le cas des cristaux anisotropes, les vecteurs $\vec{I}$ et $\vec{H}$ ne sont plus en général colinéaires, sauf suivant trois directions particulières, perpendiculaires entre elles, qui sont les axes principaux d'aimantation du cristal. Suivant ces axes, on définit les susceptibilités principales k_1, k_2, k_3 du cristal et les susceptibilités spécifiques correspondantes, χ_1, χ_2, χ_3, soit :

$$\chi_1 = \frac{k_1}{\rho}, \qquad \chi_2 = \frac{k_2}{\rho}, \qquad \chi_3 = \frac{k_3}{\rho}.$$

L'anisotropie magnétique d'une substance cristalline résulte de la variation de l'intensité d'aimantation avec la direction. On peut l'exprimer sous forme soit du rapport, soit de la différence de deux susceptibilités principales. Dans cet exposé nous désignerons par anisotropie la différence $\Delta\chi$ ou ΔK entre deux susceptibilités principales ; on aura donc :

$$\Delta\chi = \chi_i - \chi_j, \qquad \Delta K = K_i - K_j.$$

Tenseur des susceptibilités. — Le moment magnétique induit dépend de la valeur des composantes du champ magnétique. Chaque composante du moment est une fonction linéaire des composantes du champ. Soit un système d'axes de coordonnées x, y, z et H_x, H_y, H_z, les composantes du champ suivant x, y, z. Les trois composantes du moment magnétique induit peuvent s'écrire :

$$\left.\begin{aligned} M_x &= \chi_{xx}H_x + \chi_{yx}H_y + \chi_{zx}H_z \\ M_y &= \chi_{xy}H_x + \chi_{yy}H_y + \chi_{zy}H_z \\ M_z &= \chi_{xz}H_x + \chi_{yz}H_y + \chi_{zz}H_z \end{aligned}\right\} \qquad (I,1)$$

ou :

$$M_i = \chi_{ki}H_k.$$

Les neuf coefficients χ_{ki} forment un tenseur du deuxième ordre. Ils dépendent des axes de coordonnées considérés. On démontre que, dans le cas d'un tenseur de susceptibilités magnétiques, on a :

$$\chi_{ki} = \chi_{ik} \text{ (voir [7])}.$$

De plus, la symétrie des cristaux réduit le nombre des composantes du tenseur.

Axes principaux. — Ils correspondent au cas où les expressions des moments se réduisent à :

$$M_x = \chi_{xx}H_x, \qquad M_y = \chi_{yy}H_y, \qquad M_z = \chi_{zz}H_z.$$

χ_{xx}, χ_{yy}, χ_{zz} sont alors les susceptibilités principales. On les désignera respectivement, dans la suite de l'exposé, par χ_1, χ_2, χ_3.

Principe de la détermination des susceptibilités principales d'un cristal. — Quand un cristal diamagnétique est suspendu dans un champ magnétique, il est soumis :

a) à une force tendant à le repousser dans la région où le champ est le plus faible,

b) à un couple dû à l'asymétrie de la forme du cristal et à la non-homogénéité du champ,

c) à un couple dû à l'anisotropie magnétique.

En utilisant un champ strictement uniforme, on élimine les deux premières actions. Il subsiste alors seulement le couple dû à l'anisotropie qui tend à orienter le cristal de telle sorte que l'axe de plus grande susceptibilité (en valeur algébrique) du plan d'oscillation se place dans la direction du champ.

Considérons, en effet, le cas d'un cristal de masse m, libre de tour-

---

([7]) W. A. Wooster, *A textbook on Crystal Physics*, University Press, Cambridge, 1949.

ner autour de son axe de suspension, dans un champ magnétique uniforme $\vec{H}$. Soit $\vec{M}$ le moment magnétique induit; en général les vecteurs $\vec{M}$ et $\vec{H}$ ne sont pas colinéaires. Le couple $\vec{C}$ qui agit sur le cristal est donné par l'expression :

$$\vec{C} = \vec{M} \wedge \vec{H}.$$

Soient respectivement H_1, H_2, H_3 et M_1, M_2, M_3 les composantes du champ et du moment suivant les axes magnétiques principaux.

Soient θ_1, θ_2, θ_3 les cosinus directeurs du champ par rapport à ces axes. On a :

$$M_1 = m\chi_1 H_1 = m\chi_1 H\theta_1, \quad M_2 = m\chi_2 H_2 = m\chi_2 H\theta_2, \quad M_3 = m\chi_3 H_3 = m\chi_3 H\theta_3.$$

Les composantes du couple ont pour expression :

$$C_1 = m(\chi_2 - \chi_3)\theta_2\theta_3 H^2, \quad C_2 = m(\chi_3 - \chi_1)\theta_1\theta_3 H^2, \quad C_3 = m(\chi_1 - \chi_2)\theta_1\theta_2 H^2.$$

Considérons maintenant le cas d'un cristal suspendu suivant l'axe de susceptibilité χ_3, le champ étant perpendiculaire à cet axe. Posons :

$$\theta_1 = \cos\theta \qquad \theta_2 = \sin\theta.$$

Si χ_1 désigne la plus grande susceptibilité magnétique, dans le plan de l'oscillation, l'expression du couple devient :

$$C = 1/2m(\chi_1 - \chi_2)H^2 \sin 2\theta. \qquad (I,2)$$

On voit que ce couple est nul, c'est-à-dire que le cristal est dans une position d'équilibre stable quand

$$1/2m(\chi_1 - \chi_2)H^2 \sin 2\theta = 0,$$

ce qui a lieu, soit quand $\chi_1 = \chi_2$ (cas d'un cristal isotrope), soit quand $\theta = 0$, c'est-à-dire quand l'axe χ_1 est colinéaire au champ. Le couple au contraire est maximum pour $\theta = 45°$.

La relation (I,2) montre que la connaissance du couple auquel est soumis un cristal suspendu dans un champ magnétique uniforme permet d'obtenir la différence de deux susceptibilités principales. Nous verrons au chapitre suivant les méthodes permettant d'évaluer ce couple. En choisissant convenablement les axes de suspension, nous pourrons donc déterminer les anisotropies :

$$\chi_1 - \chi_2 \qquad \chi_1 - \chi_3 \qquad \chi_2 - \chi_3.$$

Ces trois grandeurs n'étant pas indépendantes, il faut avoir recours à une détermination supplémentaire pour connaître les trois susceptibilités principales. On peut alors effectuer soit la mesure sur le cristal de

l'une des susceptibilités principales, soit la mesure, sur la substance pulvérisée, de la susceptibilité moyenne. Celle-ci est égale à :

$$\bar{\chi} = \frac{\chi_1 + \chi_2 + \chi_3}{3}.$$

CHAPITRE II

Mesures et appareillage.

Dans ce chapitre, nous étudierons successivement les méthodes de mesure et l'appareillage permettant la détermination des anisotropies d'un cristal ; nous rappellerons ensuite la détermination de la susceptibilité moyenne d'une substance, qui, jointe aux mesures d'anisotropie, permet d'obtenir les trois susceptibilités principales du cristal.

Mesures des anisotropies.

Méthodes de mesure. — Nous avons vu que l'on peut obtenir la différence de deux susceptibilités principales d'un cristal à condition de connaître le couple auquel est soumis ce cristal lorsqu'il est placé dans un champ magnétique uniforme. Deux méthodes dues à Krishnan et ses collaborateurs [1] [2] permettent de mesurer ce couple :

La méthode des oscillations. — Nous ne l'avons pas utilisée car elle nécessite de gros cristaux difficiles à obtenir dans le cas des substances étudiées.

Deuxième méthode. — Le cristal est suspendu par un fil de quartz très fin, parallèle à l'axe de susceptibilité χ_3. Le fil est fixé à une tête de torsion graduée, orientée de manière à ce que le cristal reste immobile lorsqu'on applique le champ. χ_1 se trouve alors dans la direction du champ. Si, à partir de cette position d'équilibre, on tourne lentement la tête graduée d'un angle α, le cristal tourne dans le même sens d'un angle θ, plus petit, car le couple dû à l'anisotropie s'oppose au couple de torsion mécanique.

L'équation du mouvement est :

$$C(\alpha - \theta) = (1/2)(m/M)H^2(\chi_{M1} - \chi_{M2}) \sin 2\theta, \qquad (II,1)$$

Le couple dû à l'anisotropie est maximum pour un angle θ de 45°, qui correspond à une valeur particulière α_c telle que :

$$C\left(\alpha_c - \frac{\pi}{4}\right) = (1/2).(m/M)H^2(\chi_{M1} - \chi_{M2}).$$

Une légère rotation de la tête graduée au delà de cette valeur entraîne une brusque rotation du cristal, le couple dû à l'anisotropie diminuant à partir de sa valeur maxima alors que le couple de torsion continue à croître. De la valeur α_c, correspondant à la position critique du cristal, on déduit l'anisotropie $(\chi_{M1} - \chi_{M2})$.

En effectuant des mesures relatives, on élimine la mesure de la constante de torsion du fil et celle de l'intensité du champ magnétique.

Nous allons maintenant étudier l'équation du mouvement du cristal afin de préciser les conditions expérimentales à réaliser pour obtenir une grande précision sur les mesures.

Etude du mouvement du cristal. — L'équation du mouvement (II,1) peut s'écrire :

$$\alpha = \theta + B \sin 2\theta \qquad (II,2)$$

si l'on pose :

$$B = A/C = 1/C.\ 1/2(\chi_{M1} - \chi_{M2})H^2.m/M.$$

La forme de la courbe $\alpha = f(\theta)$ (voir fig. 1) dépend considérablement des valeurs du paramètre B qui, par ailleurs, est toujours positif puisqu'on a supposé $\chi_1 > \chi_2$.

La dérivée de la fonction s'écrit :

$$d\alpha/d\theta = 1 + 2B \cos 2\theta.$$

Elle s'annule pour :

$$\cos 2\theta = -1/2B.$$

Soit φ l'angle tel que $\cos 2\varphi = -1/2B$; la dérivée s'annule pour :

$$\theta = \varphi \qquad \theta = \pi - \varphi.$$

De plus l'inégalité :

$$-1 \leq \cos 2\theta \leq 1$$

entraîne :

$$B \geq 1/2 \quad \text{ou} \quad B \geq -1/2.$$

Nous considérerons les deux cas suivants :

a) $0 < B < 1/2$. Dans ces conditions, la dérivée est toujours positive et la fonction $\alpha = f(\theta)$ toujours croissante.

b) $B > 1/2$. La dérivée est positive et par suite la fonction croissante si :

$$\cos 2\theta > -1/2B \quad \text{ou} \quad \cos 2\theta > \cos 2\varphi,$$

ce qui suppose :

$$\theta < \varphi \quad \text{ou} \quad \theta > \pi - \varphi.$$

La dérivée sera au contraire négative et la fonction décroissante si :

$$\varphi < \theta < \pi - \varphi.$$

Enfin la dérivée seconde a pour expression :

$$d^2\alpha/d\theta^2 = -4B \sin 2\theta ;$$

elle s'annule pour :

$$\sin 2\theta = 0, \quad \text{soit pour} \quad \theta = 0 \quad \text{et} \quad \theta = \pi/2.$$

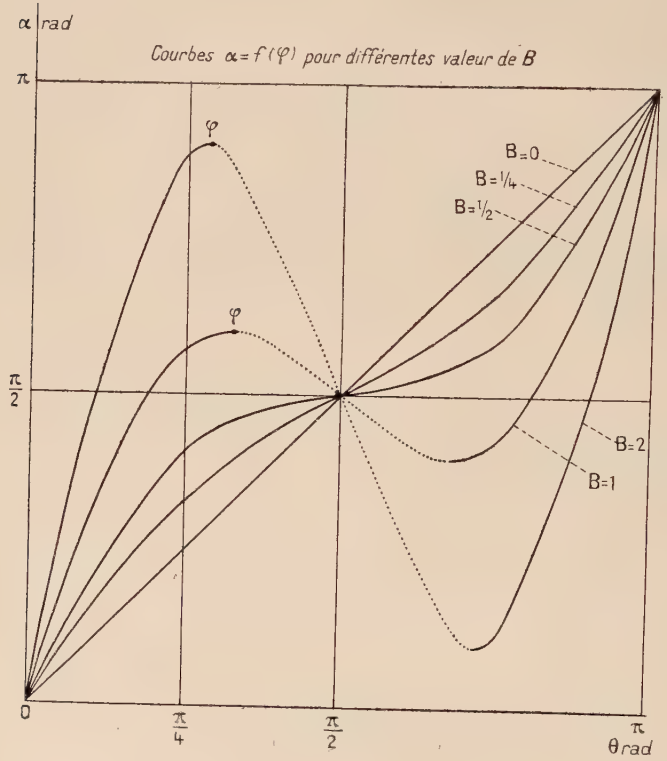


Fig. 1.

Nous avons porté sur un diagramme (fig. 1) différentes courbes représentant la fonction $\alpha = f(\theta)$, suivant diverses valeurs de B. Ces courbes ont une forme telle qu'à une légère variation de α correspond une grande variation de θ lorsque l'on se trouve au voisinage de $\theta = \pi/4$. Ceci est particulièrement remarquable si l'on se place dans des conditions expérimentales telles que B soit supérieur à 1/2, ce qui est toujours le cas. Dans ces conditions on voit que la courbe présente une partie sans réalité physique (en pointillés sur la figure 1) et que pour un très faible accroissement de α à partir de la valeur correspondant au maximum

de la courbe, on observe une discontinuité dans la valeur de θ; ceci explique la brusque rotation du cristal observée au cours des expériences lorsque l'angle de rotation de la tête graduée dépasse la valeur α_c de quelques degrés.

On peut ainsi calculer la valeur exacte, φ, de l'angle correspondant au maximum de la courbe, donc à la position critique du cristal.

La valeur de cos 2φ étant négative, l'angle φ est dans tous les cas supérieur à 45°. La position critique du cristal ne correspondrait à un angle φ égal à 45° que si B était infini. La valeur de φ se rapprochera d'autant plus de la valeur théorique 45° que le coefficient B sera plus grand. L'expression de B indique que l'on a donc intérêt à utiliser des fils de quartz très fins et des champs magnétiques élevés. On se trouve néanmoins limité par les possibilités de torsion du fil.

Nous pouvons, à titre d'exemple, calculer la valeur de φ correspondant à une mesure absolue d'anisotropie que nous avons effectuée sur le dibenzyle. Nous en déduirons l'erreur provenant du fait que l'on calcule généralement l'anisotropie en admettant, pour la position critique du cristal, un angle θ égal à 45°.

Nous avions les ordres de grandeurs suivants :

$m \# 10^{-2}$ gr ; C = 0,018 dynes.cm/rad ; H = 9.10^3 gauss ;
M = 182,2 ; $\chi_1 - \chi_2 \# 83$ d'où $\varphi = 46°4$ et B = $-1/2 \cos 2\varphi = 10,3$.

Dans ces conditions, l'équation correspondant à la position critique s'écrit :

$$\alpha_{c_{rad}} - 46,4\left(\frac{\pi}{180}\right) = \frac{1}{2C} \cdot \frac{m}{M} \cdot H^2(\chi_1 - \chi_2) \sin 92°8,$$

α_c étant de l'ordre de 30 π, la valeur de φ n'introduit d'erreur que dans le deuxième membre de l'équation. Cette erreur est de 1/1 000 seulement puisque sin 92°8 = 0,999.

Pour que cette erreur reste inférieure à 2/1 000 il faut que B ait une valeur supérieure à 7. Nous avons toujours respecté cette condition lors de nos mesures.

Différentes mesures effectuées suivant les systèmes cristallins. — Les cristaux étudiés n'appartenaient pas tous au même système cristallographique, et nous allons voir qu'une mesure d'anisotropie donne, suivant le système cristallin considéré, soit directement la différence de deux susceptibilités principales, soit une relation entre les susceptibilités principales. Nous allons donc étudier comment on repère les axes magnétiques principaux pour les différents systèmes cristallins et comment on peut déduire dans chacun des cas les anisotropies magnétiques. Nous nous bornerons aux cas les plus fréquemment rencontrés.

Système orthorhombique. — Les axes magnétiques coïncident avec les axes cristallographiques, repérables facilement si les faces cristal-

lines sont bien développées. Lorsque le fil de suspension du cristal est placé parallèlement à l'un des axes magnétiques, la mesure donne directement la différence des susceptibilités principales suivant les deux autres axes.

Système rhomboédrique. — Dans ce cas les cristaux sont uniaxes. L'ellipsoïde des susceptibilités est de révolution. Il y a seulement deux susceptibilités principales, l'une suivant l'axe, l'autre suivant toute direction qui lui est perpendiculaire. Une suspension convenable, suivant une direction perpendiculaire à l'axe, permet d'obtenir directetement la différence des deux susceptibilités principales.

Système monoclinique. — Le cristal possède un axe de symétrie b perpendiculaire au plan 010. On désigne généralement par χ_3 la susceptibilité suivant b, χ_1 et χ_2 étant dans le plan 010 et χ_1 désignant la plus grande, en valeur algébrique, des susceptibilités de ce plan.

La position de l'axe χ_1 est définie par l'angle ψ qu'il fait avec l'axe c (fig. 2).

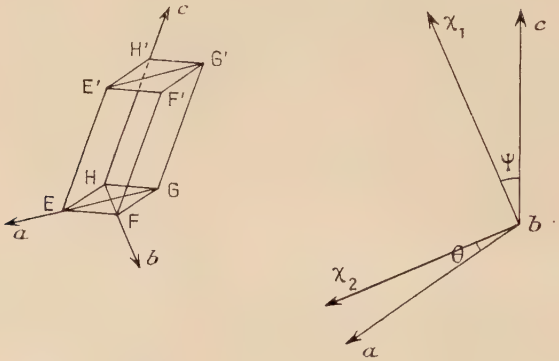


Fig. 2. — Le solide primitif est un prisme oblique à base losange ; le plan de symétrie passe par les arêtes EE′ et GG′. L'axe binaire est perpendiculaire au milieu des arêtes FF′ et HH′.

Si l'on désigne par θ l'angle que fait l'axe χ_2 avec a, on a la relation :

$$\psi + \theta + \frac{\pi}{2} = \beta,$$

dans laquelle β est l'angle obtus caractéristique du cristal considéré.

Dans le système monoclinique, il faut donc joindre à la connaissance des susceptibilités principales, celle de l'un des angles permettant de fixer la position des axes magnétiques.

Dans la plupart des cristaux monocliniques, la face 001 est bien développée et le repérage de l'axe b facile.

La mesure d'anisotropie effectuée en suspendant le cristal par l'axe b donnera directement $\chi_1 - \chi_2$.

Si l'on suspend le cristal de façon à ce que l'axe a soit vertical, on voit facilement que l'anisotropie mesurée (que l'on désignera par $\Delta\chi_a$) est égale à :

$$\Delta\chi_a = \chi_{c'} - \chi_3 = \pm(\chi_1 \cos^2\theta + \chi_2 \sin^2\theta - \chi_3).$$

(Le signe + correspond au cas où l'axe b se place suivant la direction du champ, le signe — correspond au cas où b se place perpendiculairement à cette direction).

Nous avons aussi effectué des mesures en suspendant le cristal de manière à ce que le plan 001 soit horizontal. Si $\Delta\chi_{c'}$ est l'anisotropie ainsi mesurée on a :

$$\Delta\chi_{c'} = \chi_a - \chi_3 = \pm(\chi_1 \sin^2\theta + \chi_2 \cos^2\theta - \chi_3).$$

Quant à la mesure de θ, elle est relativement facile si la face 001 est bien développée ; il est possible en effet de mesurer l'angle que fait l'axe χ_2 avec cette face. On suspend le cristal, suivant l'axe b, dans un champ magnétique uniforme et horizontal. Le plan 010 est horizontal et l'on place le cristal dans sa position d'équilibre. On sait alors que l'axe χ_1 est suivant la direction du champ ; l'axe χ_2 lui est donc perpendiculaire et il suffira de mesurer l'angle que fait la face 001 avec le plan vertical perpendiculaire au champ.

Une autre méthode a été décrite par Krishnan et Banerjee ([1]) ([8]).

Appareillage. — L'ensemble de l'installation (fig. 3) permettant des mesures d'anisotropie comprend essentiellement :

un électroaimant, un tube de verre à l'intérieur duquel est suspendu le fil de quartz portant le cristal, un système de transmission permettant de faire tourner la suspension du fil.

L'ÉLECTROAIMANT. — C'est un gros électroaimant orientable à volonté sur son socle. Les deux parties de la culasse peuvent s'écarter, ce qui permet d'accéder facilement à l'entrefer. Les noyaux magnétiques sur lesquels se vissent les pièces polaires ont un diamètre de 110 mm. L'entrefer est réglable. Nos mesures nécessitent un champ uniforme ; nous avons donc utilisé des pièces polaires planes, présentant un petit rebord en saillie.

En travaillant au voisinage de la saturation, avec une intensité de 30 ampères, il est possible d'obtenir, dans un entrefer d'environ 1 cm,

([8]) K. S. KRISHNAN, N. C. CHAKRAVORTY et S. BANERJEE, *Trans. Roy. Soc. London*, 1934, A **232**, 103.

un champ de 25 000 gauss. Nous avons le plus souvent utilisé des entrefers plus grands : 2,4 cm afin d'introduire le tube de protection du cristal et 6,5 cm pour insérer un ou même deux dewars, nécessaires aux mesures à basse température. Pour un entrefer de 2,4 cm, le champ

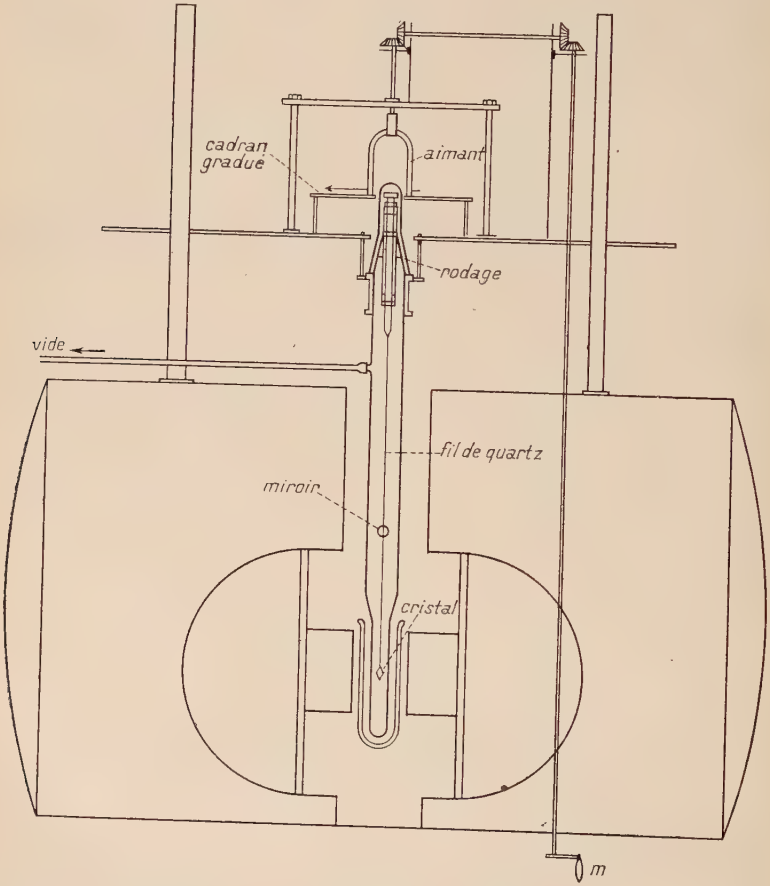


Fig. 3.

magnétique est de l'ordre de 10 000 gauss et pour 6,5 cm d'environ 5 000 gauss.

Le réglage de l'intensité se fait par l'intermédiaire d'un rhéostat, qui permet de fixer l'intensité à 0,05 ampère près ; dans ces conditions la précision sur le champ atteint 2/1 000.

L'uniformité du champ a été vérifiée à cette précision pour une zone

centrale de 2 cm de diamètre, à l'aide d'une balance de Cotton. Au cours des mesures, nous avons pris soin que le cristal se trouve bien dans cette zone. Nous avons d'ailleurs toujours constaté qu'un petit déplacement du cristal, dans la région centrale de l'entrefer, n'introduit aucune erreur décelable sur les mesures.

Le tube et sa fixation (fig. 3). — Deux grosses tiges d'acier fileté, fixées sur la carcasse de l'électroaimant supportent une plaque de laiton de 1 cm d'épaisseur, évidée en son centre et servant de plate-forme supérieure à l'appareil. Sa hauteur est réglable.

Le tube de protection du cristal est en pyrex ; son diamètre à la partie inférieure est réduit à 22 mm ; son extrémité supérieure est fermée par un bouchon rodé. Ce tube est muni d'un collier de laiton qui permet de le maintenir fixé à la plate-forme au moyen de quatre petites colonnettes. Un jeu de vis permet le centrage rigoureux du tube.

Une partie importante de notre travail comporte des mesures à basse température, d'où la nécessité de travailler sous vide. Une tubulure latérale permet donc de mettre le tube en relation avec un groupe de pompage, comprenant essentiellement une pompe à palette et une pompe à vapeur de mercure, le tout placé sur un chariot mobile. Une deuxième tubulure, munie d'un robinet permet d'effectuer une rentrée d'air ou de gaz.

Système de suspension et d'entraînement du cristal (fig. 4). — Le fil de quartz portant le cristal est fixé à une tige cylindrique de laiton de 1 cm de diamètre et de 18 cm de longueur ; son extrémité, effilée en pointe, est percée en son centre : le fil peut ainsi pénétrer de 2 mm dans la tige à laquelle il est fixé par une trace de seccotine.

La rotation de la tige de laiton est guidée par un manchon de plexiglas et facilitée par la présence de deux roulements à billes. Le manchon pénètre à frottements doux dans le tube.

Une vis v permet le réglage en hauteur de la tige de façon à pouvoir placer le cristal exactement au centre de l'entrefer.

Enfin une pièce d'acier aimanté est solidaire de la tige par l'intermédiaire de la vis v ; elle en assure la rotation grâce à un aimant en fer à cheval placé à l'extérieur du tube. Une aiguille, solidaire de l'aimant, se déplace sur un cadran gradué en degrés et indique l'angle de rotation de la tige. L'entraînement de l'aimant se fait par une manivelle, placée à la portée de la main ; la rotation est transmise par un système de tiges et de pignons.

Procédé d'observation (fig. 5). — Une tubulure latérale t, fermée par un bouchon rodé, permet d'introduire un petit miroir plan ayant la forme d'un disque de 15 mm de diamètre, fixé à un manchon de plexi-

glas qui s'adapte à la tubulure. L'orientation du miroir est réglée par un système de ressort et de vis. Le miroir est incliné sensiblement à 45° et l'on repère à l'aide d'une lunette l'image du cristal lorsque

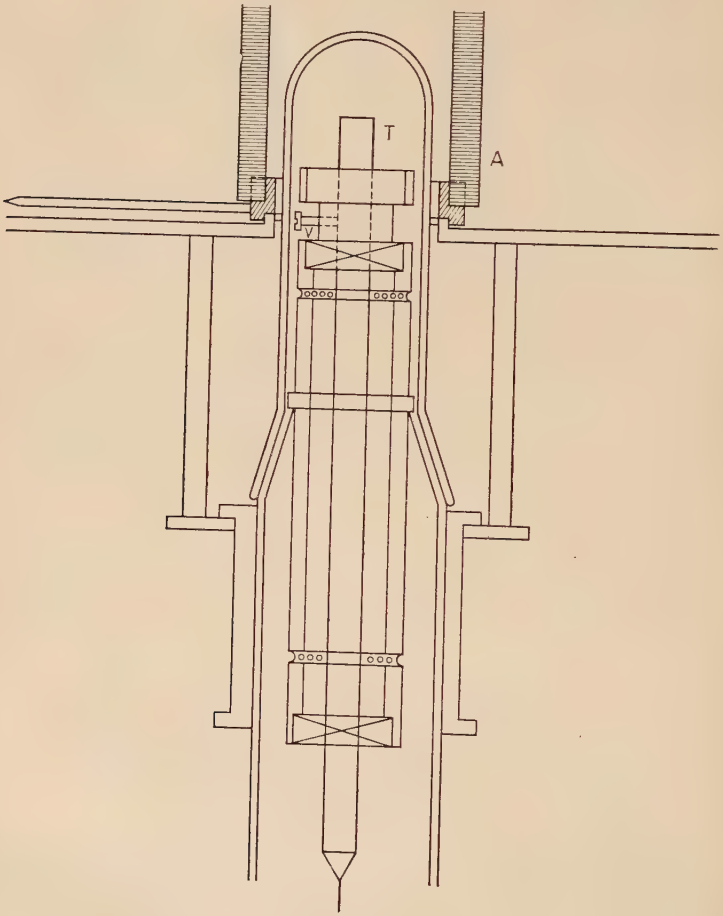


Fig. 4.

celui-ci est éclairé par un faisceau lumineux horizontal suffisamment intense.

Pour éviter la déformation de l'image par la paroi du tube, on a adapté une fenêtre plane, fixée à l'aide de picéine sur une tubulure de 30 mm de diamètre. Pour éliminer enfin les réflexions parasites, on a

tapissé intérieurement la région utile du tube de papier noir, ménageant une fenêtre pour laisser passer le faisceau lumineux.

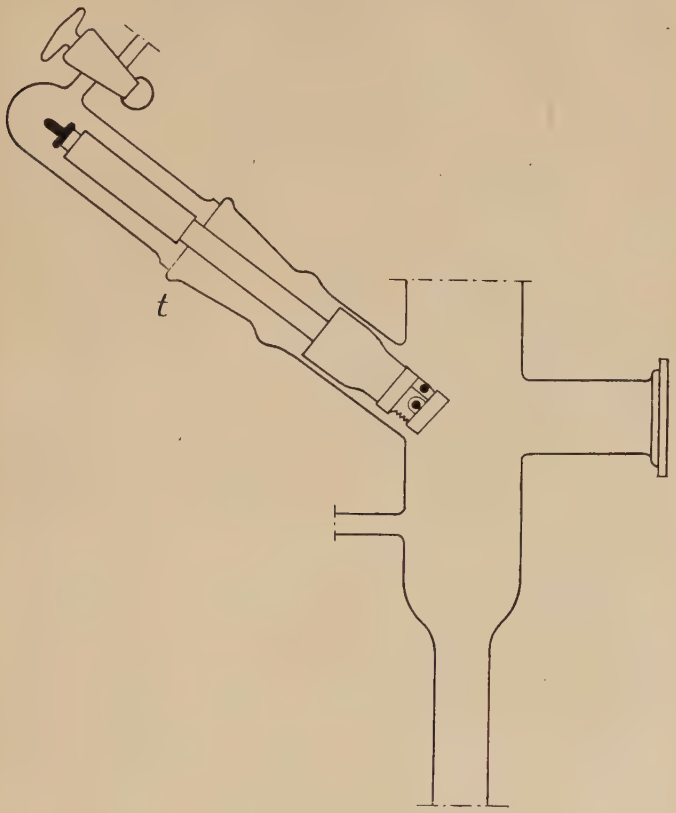


Fig. 5.

La lunette d'observation est une lunette à faible grossissement; fixée sur une des entretoises de l'électroaimant, elle peut être orientée à volonté. Elle est munie d'un réticule tournant permettant de suivre la rotation du cristal. L'angle de rotation est lu sur un cadran gradué ; un vernier donne, sur la lecture, une précision de 3 minutes.

Technique expérimentale. — Nous allons insister maintenant sur quelques détails techniques particulièrement délicats que nous avons eus à mettre au point.

Préparation des cristaux. — La possibilité d'effectuer des mesures d'anisotropie est subordonnée à l'obtention de monocristaux suffisamment gros. La cristallisation des composés aromatiques qui nous intéressaient a été souvent difficile.

Pour obtenir de beaux monocristaux, il est nécessaire de partir de produits très purs. La purification des produits a été effectuée soit par cristallisation, soit par distillation sous pression réduite.

Les cristallisations ont été faites à partir d'une solution saturée du produit dans un solvant ou un mélange de solvants organiques : alcool méthylique, alcool éthylique, acétone, benzène ; nous avons eu recours parfois à l'éther, à l'acide acétique ou à des hydrocarbures aliphatiques, comme la décaline ou la tétraline.

Après avoir filtré avec soin la solution saturée du produit et l'avoir légèrement chauffée pour dissoudre toute parcelle cristalline qui aurait pu se développer au cours de la filtration, on y introduit un germe cristallin aussi petit que possible. La solution, recouverte d'une plaque de verre est mise sous une cloche à vide en présence d'une colonne absorbante contenant du chlorure de calcium et du charbon actif. La vitesse d'absorption est réglée de manière à ce que la cristallisation se fasse dans les meilleures conditions, ce qui nécessite une étude particulière pour chaque substance.

Au bout d'un temps variable suivant le produit à cristalliser et le solvant employé (le plus souvent quelques jours, parfois quelques semaines) nous avons obtenu en général des cristaux satisfaisants ; ces cristaux sont ensuite lavés dans un solvant approprié et séchés entre deux feuilles de papier-filtre. Au cours des mesures, toutes précautions utiles ont été prises pour qu'ils ne se trouvent pas souillés.

Pour le naphtalène et le dibenzyle, par exemple, nous avons obtenu relativement facilement, à partir de solutions alcooliques, des cristaux atteignant 100 mg. Pour l'anthracène, au contraire, nous n'avons pu obtenir de monocristaux d'un poids supérieur à 2 ou 3 mg. Nous avons même dû opérer parfois sur des cristaux dont la masse était inférieure à 1 mg.

Nous avons vérifié, à l'aide d'un microscope polarisant que les cristaux ainsi obtenus étaient bien des monocristaux. Le procédé de cristallisation employé laisse leurs faces naturelles se développer normalement, ce qui simplifie beaucoup le repérage des axes.

Enfin les cristaux ont été pesés le cas échéant à l'aide d'une microbalance, sensible à 0,003 mg.

Fils de quartz. — Nous avons utilisé des fils de quartz d'environ 45 cm de longueur. Le couple de torsion du fil étant proportionnel à la quatrième puissance de son diamètre, il faut, pour obtenir des valeurs suffisamment grandes des angles de torsion, utiliser des fils très fins.

Leur diamètre était généralement inférieur à 1/100 de millimètre, ce qui les rendait difficilement visibles à l'œil nu.

Nous avons obtenu ces fils en chauffant, à l'aide d'un chalumeau oxygène-acétylène, une baguette de quartz de 2 mm de diamètre environ ; l'extrémité inférieure est d'abord étirée puis recourbée et porte une légère surcharge (*). Le dard du chalumeau est alors dirigé à l'extrémité supérieure de la partie effilée. Par la suite, le Laboratoire de Recherches de *Quartz et Silices* a pu nous fournir des fils calibrés, d'un diamètre de 5 μ, obtenus par étirement mécanique régulier à haute température.

Nous avons étudié le comportement de ces fils de quartz à basse température. Il n'a pas été possible d'établir une loi de variation thermique de la constante de torsion. Pour éviter donc toute erreur due à une éventuelle variation de la constante de torsion du fil, nous avons, dans le cas des mesures à basse température, soudé, à l'extrémité du fil de quartz, un fil sans torsion en verre, légèrement plus gros La soudure est consolidée à l'aide d'une trace de seccotine et se trouve nettement au-dessus de la zone de refroidissement, ce qui nécessite un fil de verre d'environ 20 cm.

Montage du cristal. — Pour obtenir une grande précision sur les mesures, il faut, dans chaque cas, concilier la valeur de la constante de torsion du fil utilisé, l'intensité du champ magnétique dans l'entrefer, la masse du cristal et l'anisotropie du corps étudié de manière à obtenir pour l'angle de rotation une valeur suffisamment grande (de l'ordre de 20 à 100 π).

Le cristal choisi est suspendu au fil de quartz. Pour cela, la tige de laiton, à laquelle est fixée une extrémité du fil, est posée sur une planche garnie de papier noir. L'extrémité libre du fil. dépassant légèrement l'arête d'une petite plaque de verre, est enduite d'une trace minime de seccotine. Le cristal est également posé sur une petite plaque de verre que l'on déplace de manière à amener le cristal au contact du fil à l'endroit désiré. Il ne reste plus alors qu'à vérifier, à l'aide d'une petite lunette à courte distance focale, le parallélisme du fil avec l'axe de suspension du cristal. On laisse sécher soigneusement la colle dont on a eu soin auparavant de vérifier le très faible diamagnétisme.

Marche d'une expérience. — La tige de laiton portant le fil et le cristal est introduite dans le manchon en plexiglas et placée dans le tube à la hauteur convenable.

On applique le champ magnétique et l'on repère dans la lunette la position que prend alors le cristal.

Le courant d'alimentation de l'électroaimant étant coupé on ramène

(*) Cette technique nous a été indiquée par Mrs. Lonsdale ; nous la prions de bien vouloir trouver ici l'expression de nos remerciements.

le cristal à la position précédente, par une rotation convenable de la tête de torsion. On vérifie que le cristal n'effectue pas la moindre rotation lorsqu'on applique à nouveau le champ. L'axe de plus grande susceptibilité dans le plan horizontal se trouve alors dans la direction du champ. A partir de cette position d'équilibre, on tourne lentement la tête de torsion jusqu'à ce que le cristal ait tourné d'un angle voisin de 45°, position qui correspond à l'instant où le cristal effectue soudain une brusque rotation.

Il ne reste plus qu'à déterminer l'angle dont a tourné le système de suspension du cristal pour en déduire l'anisotropie dans le plan horizontal, en supposant toutefois que l'on ait fait au préalable, sur le même fil et dans les mêmes conditions de champ, une mesure similaire sur un corps de référence ; nous avons pris pour celui-ci le dibenzyle et effectué les mesures relativement à son anisotropie $\chi_1 - \chi_2$.

Cas des mesures à basse température. — Nous avons opéré le plus souvent à la température de l'azote liquide (80° K) et quelquefois à celle de l'hydrogène liquide (20° K).

Nous avons déterminé les anisotropies à température ordinaire puis à basse température sans toucher à la suspension du cristal.

Les mesures à basse température doivent être effectuées sous vide afin d'éviter toute condensation sur le cristal. Après avoir fait une mesure à température ordinaire, on place dans l'entrefer le dewar rempli d'azote liquide et on fait le vide dans le tube suffisamment refroidi pour éviter la sublimation du cristal.

Lorsque le vide est établi (un vide de 10^{-3} mm est obtenu grâce à un piège à azote liquide), on introduit par une tubulure latérale aménagée à cet effet une très faible pression d'hydrogène pur et sec qui facilite l'équilibre thermique. On a eu soin de vérifier, à l'aide d'un couple thermo-électrique, que la température à l'intérieur du tube correspond bien, dans ces conditions, à celle de l'azote liquide. Il ne reste plus qu'à effectuer la mesure d'anisotropie par la méthode déjà décrite.

En dépit de ces précautions, nous avons observé quelquefois une légère condensation sur le tube ; elle correspond à une faible sublimation du cristal. Pour éviter cette cause d'erreur, la mesure à température ordinaire est reprise après la mesure à basse température, et le cristal repesé.

Pour les mesures à 20° K, on utilise deux dewars concentriques : le dewar extérieur étant rempli d'azote liquide, l'autre maintient autour du tube une gaine d'hydrogène liquide de 2 mm d'épaisseur. L'hydrogène pénètre dans le dewar par l'intermédiaire d'un siphon en verre à double paroi, dans lequel on a préalablement fait le vide. La mesure à très basse température est rendue particulièrement délicate à cause des condensations qui se produisent parfois sur les dewars et gênent l'observation de l'image.

Mesure absolue. — Nous avons choisi comme valeur de référence la valeur de l'anisotropie $\chi_1 - \chi_2$ du dibenzyle. En effet le dibenzyle a l'avantage de donner facilement de beaux cristaux dont la face 001 est bien développée ; de plus sa tension de vapeur est suffisamment faible.

La mesure de l'anisotropie du dibenzyle dans le plan 010 requiert en particulier la connaissance précise de deux grandeurs :

— l'intensité du champ magnétique,
— la valeur de la constante de torsion du fil de quartz.

MESURE DU CHAMP MAGNÉTIQUE. — On devait mesurer, avec la meilleure précision possible, le champ magnétique dans un entrefer de 2,4 cm ; le cristal utilisé dans les mesures absolues était en effet assez gros (environ 1 cm d'arête) et nécessitait un tube de protection de 2 cm.

Au voisinage de la saturation, avec un courant de 25 ampères, le champ est de l'ordre de 10 000 gauss.

Il n'a pas été possible pour la mesure du champ d'utiliser la méthode de Quincke ([9]). En employant l'eau, dont la susceptibilité est bien connue, la déviation est inférieure à 1 mm, donc difficilement mesurable avec précision. En utilisant une substance para-magnétique comme le chlorure de nickel en solution, les résultats ne sont pas non plus suffisamment précis en raison des effets de capillarité.

Nous avons donc été amenée à utiliser, pour ces mesures de champ, une balance de Cotton, dont les caractéristiques sont les suivantes :

Largeur de l'élément utile. . . .	$l = 2{,}008$ cm
Rayon moyen	$R = 30{,}097$ cm
Distance des couteaux	$d = 30{,}140$ cm

Soit H le champ magnétique en gauss, i l'intensité du courant en ampères, m la masse en grammes de la surcharge placée sur le plateau et dont le poids mg fait équilibre à la force électro-magnétique ; on a :

$$H = 10\, mg\, d/Ril.$$

Nous avons employé la méthode décrite par P. Sève ([10]) qui consiste à opérer à poids fixe et courant variable.

Le courant de l'électro est réglé par un rhéostat permettant de le maintenir constant à 0,2 p. 100 près.

Le courant passant dans la balance (*) est fourni par des accumulateurs ; son intensité est donnée par la valeur de la différence de potentiel aux bornes d'une résistance étalon de 1/100 d'ohm, mesurée à

([9]) G. QUINCKE, *Ann. Physik*, 1885, **24**, 347 ; 1888, **34**, 401.
([10]) P. SÈVE, *Ann. Chim.-Physique*, 1912, **27**, 189.
(*) Cette balance de Cotton nous a été aimablement prêtée par le laboratoire de physique de l'École normale supérieure.

l'aide d'un potentiomètre Ferrix. L'intensité (environ 3 ampères) est connue à 0,1 p. 100 près.

Avec des surcharges de l'ordre de 8 mg la précision sur m est supérieure à 1/1 000 (sensibilité de la balance 0,05 mg).

Une série de mesures effectuées pour des surcharges légèrement différentes a donné, pour un courant d'alimentation de l'électro fixe de 22,5 ampères :

$$\frac{m}{i} = 1{,}838 \pm 0{,}003$$

d'où :

$$H = 8{,}993 \pm 15 \text{ gauss.}$$

Nous avons donc mesuré le champ avec une précision supérieure à 0,2 p. 100.

Mesure de la constante de torsion du fil de quartz. — Nous avons déterminé la constante de torsion par la méthode des oscillations. Pour cela, nous avons suspendu à l'extrémité d'un fil de quartz, d'environ 50 cm de longueur, un petit cylindre d'aluminium, et nous avons mesuré la période propre d'oscillation du système.

Les dimensions du cylindre sont calculées de manière à ce que l'ellipsoïde d'inertie soit une sphère. La hauteur et le rayon du cylindre sont alors reliés par l'expression :

$$h = R\sqrt{3}\ (^{11}).$$

Le moment d'inertie du cylindre par rapport à un axe quelconque passant par son centre de gravité est alors constant, ce qui évite de suspendre le cylindre rigoureusement suivant son axe de révolution.

Pour réaliser une torsion convenable du fil et éviter tout déplacement latéral du cylindre au départ de l'oscillation, on a utilisé la tête de torsion de l'appareil. Les oscillations du cylindre sont suivies à la lunette et leur période mesurée à l'aide d'un chronomètre.

On a :

$$C = 4\pi^2 MR^2/2T^2,$$

soit :

$$C = 0{,}0181 \text{ dynes cm/rad.}$$

Un rapide calcul d'erreur permet d'estimer la précision obtenue sur cette mesure. Les dimensions du cylindre sont exactes à 1/100 de millimètre près ; son diamètre est de 6 mm. Nous avons d'autre part mesuré le temps d'oscillation correspondant à 5 périodes, soit environ 30 secondes avec une précision de 1/10 de seconde. Il en résulte une erreur sur la constante de torsion de 1/150.

---

(11) G. Dupouy, *Ann. Physique*, 1931 [10], **15**, 495.

Résultat de la mesure d'anisotropie. — La constante de torsion du fil et la masse du cristal ont été choisies de manière à ce que l'angle de torsion soit de l'ordre de 30 π rad soit 15^{T}.

Nous avons effectué deux mesures sur deux échantillons différents ; elles nous ont donné les résultats suivants :

m	$\alpha_c - \frac{\pi}{4}$	$\rho = \frac{\alpha_{c_{rad}} - \frac{\pi}{4}}{m}$
86,4 mg	28^{T} + 15^{0}	1 021
98,5 mg	31^{T} + 17^{0}	1 019

En prenant pour le rapport ρ la valeur 1 020 :

$$\chi_{M1} - \chi_{M2} = 2CM(\alpha_c - \pi/4)/H^2 m = 83{,}4 \cdot 10^{-6}.$$

L'erreur sur m inférieure à 1/1 000 étant négligeable, l'anisotropie $\chi_{M1} - \chi_{M2}$ du dibenzyle a donc été déterminée avec une précision supérieure à 1,5 p. 100.

Précision des mesures d'anisotropie. — Ayant précisé la valeur absolue de l'anisotropie du corps de référence, il faut encore évaluer les erreurs que l'on commet lorsqu'on fait une mesure relative.

La principale erreur résulte d'une suspension légèrement incorrecte du cristal sur le fil ; elle peut avoir des valeurs très différentes suivant les cas

1° Quand on mesure l'anisotropie ($\chi_1 - \chi_2$) d'un cristal monoclinique, si l'axe de suspension n'est pas rigoureusement perpendiculaire au plan 010 par suite d'une petite rotation, ε, de la face 001 autour de χ_1 ou de χ_2, l'anisotropie se trouve multipliée par le facteur $(1 - \varepsilon^2)$, ε étant l'angle de rotation. Dans ce cas, pour une série de mesures sur des cristaux différents, on peut avoir une erreur ne dépassant pas 0,5 p. 100.

Ceci est également valable dans le cas d'un cristal orthorhombique, suspendu parallèlement à l'un de ses axes. Dans ce cas, en effet, on mesure encore directement une différence de deux susceptibilités principales.

2° Nous avons vu que pour un cristal monoclinique on peut avoir recours aux déterminations suivantes :

$$\Delta\chi_a = \chi_{c'} - \chi_3 = \chi_2 - \chi_3 + (\chi_1 - \chi_2)\cos 2\theta$$
$$\Delta\chi_{c'} = \chi_a - \chi_3 = \chi_1 - \chi_3 + (\chi_2 - \chi_1)\cos 2\theta,$$

en supposant que l'on ait $|\chi_1| < |\chi_3| < |\chi_2|$.

Si le cristal ne se trouve pas rigoureusement suspendu parallèlement à l'axe voulu (axe a ou perpendiculaire c' au plan 001), il en résulte une erreur :

$$d(\chi_{c'} - \chi_3) = -d(\chi_a - \chi_3) = -2(\chi_1 - \chi_2)\sin 2d\theta.$$

On voit donc que l'erreur commise sera plus ou moins importante suivant les valeurs :

a) de $(\chi_1 - \chi_2)$,
b) de sin 2θ.

Pour un même défaut de suspension du cristal, la valeur de l'erreur est d'autant plus élevée que l'anisotropie $\chi_1 - \chi_2$ du cristal étudié est plus grande et l'angle θ plus voisin de 45°.

De plus, les anisotropies $(\chi_{c'} - \chi_3)$ et $(\chi_a - \chi_3)$ étant une somme algébrique de deux termes, le premier égal à $\chi_2 - \chi_3$ ou $\chi_1 - \chi_3$, le deuxième à $\pm (\chi_1 - \chi_2) \cos^2 \theta$, l'erreur sur la mesure est d'autant plus grande que la somme algébrique des deux termes est plus petite.

Prenons comme exemple le cas du naphtalène :

On a :

$$\chi_1 - \chi_2 \sim 95 \qquad \theta \sim 21^\circ \qquad \text{d'où :} \qquad \sin 2\theta \sim 0{,}67$$

et par suite :

$$d(\chi_{c'} - \chi_3) = - d(\chi_a - \chi_3) = - 95.0{,}67 d\theta = - 64 d\theta.$$

Ceci correspond à une variation du terme $(\chi_1 - \chi_2) \cos^2 \theta$ sensiblement égale à une unité pour un angle de 1°.

Or on a :

$$(\chi_{c'} - \chi_3) \sim 9$$
$$(\chi_a - \chi_3) \sim 65.$$

Une erreur de 2° commise sur la suspension du cristal peut donc entraîner une erreur de 20 p. 100 sur $(\chi_{c'} - \chi_3)$ et de 3 p. 100 seulement sur $(\chi_a - \chi_3)$.

Le choix des mesures à effectuer, dans le cas des cristaux monocliniques, nous a été en grande partie imposé par ces considérations.

Il est difficile de préciser, lors des mesures, l'angle d'écart que peut faire la direction de suspension du cristal avec l'axe que l'on cherchait à repérer. Il ne semble pas, toutefois, que cet angle puisse dépasser 3°.

Mesures des susceptibilités moyennes. — Les mesures de susceptibilités moyennes ont été effectuées sur une balance du type de Weiss, Foex et Forrer, utilisant la méthode de Faraday. Cet appareil a été construit et mis au point au laboratoire par Pacault, Hoarau et Joussot-Dubien [12] [13].

Les forces mesurées sur cet appareil, sur 1 ou 2 dg de substance,

---

[12] A. Pacault, A. Vankerckhoven, J. Hoarau et J. Joussot-Dubien, *J. Chim.-Physique*, 1952, **49**, 470.

[13] A. Pacault, J. Hoarau et J. Joussot-Dubien, *C. R.*, 1951, **232**, 1932.

sont de l'ordre de 10 à 25 dynes. On apprécie un déplacement de 10^{-3} mm, correspondant à une force de 0,02 dynes ; l'erreur finale ne devrait donc pas dépasser 0,2 p. 100 si l'on peut négliger les erreurs de pesée.

Toutefois l'ensemble des mesures effectuées sur cet appareil conduit à admettre une marge d'erreur possible de 0,4 p. 100 ([14]).

Pour déterminer les susceptibilités principales d'un cristal à basse température il faut en outre mesurer la susceptibilité moyenne de la substance à cette même température, avec une précision suffisante pour pouvoir éventuellement déceler une très petite variation.

Ces mesures délicates de susceptibilités moyennes, à température de l'azote liquide, ont été effectuées par J. Hoarau ([14]). Il a, à cet effet, construit une balance du type Gouy-Pascal, pouvant être placée sous vide et sur laquelle les forces sont mesurées au 1/100 de milligramme. Les mesures ont été effectuées par rapport à la susceptibilité du composé à la température ordinaire.

Il a fallu apporter à ces mesures un soin particulier : ainsi la pureté du produit, par suite de la variation thermique importante de la susceptibilité des composés para et ferro-magnétiques, est primordiale ; il faut également s'assurer que l'atmosphère environnant la substance ne contient qu'une teneur minime d'oxygène (1 mm de Hg environ) ; enfin il a fallu pallier des difficultés techniques comme la contraction, à basse température, de la coupelle contenant la substance.

Hoarau estime obtenir sur ces mesures une erreur inférieure à 0,5 p. 100, si l'on suppose connue avec exactitude la susceptibilité du composé à la température ordinaire.

CHAPITRE III

Résultats expérimentaux.

Naphtalène. — Nous avons obtenu de beaux monocristaux à partir de solutions saturées de naphtalène dans l'alcool méthylique. Les cristaux obtenus présentent généralement une face 001 bien développée. Certains mesuraient environ 1 cm de longueur avec une largeur et une épaisseur de plusieurs millimètres.

([14]) J. Hoarau, Thèse de Doct. Sc. Physiques, Paris, mars 1954, *Annales de Chimie* (sous presse).

Structure cristalline et moléculaire. — Robertson ([15]) a fait une étude très approfondie de la structure du naphtalène à l'aide des séries de Fourier à trois dimensions. La maille élémentaire est monoclinique, avec un angle β de 122°8 ; elle appartient au groupe infini C_{2h}^5 donc avec centre de symétrie ; elle contient $Z = 2$ molécules centrosymétriques, sensiblement planes, et dont les plans sont inclinés à $\pm$ 63°7 sur le plan 010.

Susceptibilités principales du cristal de naphtalène. — Rappelons que nous avons effectué des mesures relatives par rapport à l'anisotropie $\chi_1 - \chi_2$ du dibenzyle.

Mesure de $\chi_1 - \chi_2$. — Nous avons d'abord suspendu les cristaux parallèlement à l'axe b et obtenu ainsi directement la valeur de $\chi_1 - \chi_2$, avec une bonne précision, comme nous l'avons indiqué au chapitre II. Nous donnerons à titre d'exemple un tableau de résultats relatifs à des mesures effectuées sur différents cristaux et différents fils de suspension. Pour simplifier l'écriture nous désignerons par ρ tout rapport α/m. La lettre ρ sera accompagnée du nom du composé auquel elle se rapporte et d'une lettre a, b ou c' indiquant l'axe de suspension considéré. On a donc avec ces notations :

$$(\chi_2 - \chi_1)_{\text{napht}} = (\chi_2 - \chi_1)_{\text{dib}} \frac{M_{\text{naht}}}{M_{\text{dib}}} \cdot \frac{\rho_{\text{napht.}b}}{\rho_{\text{dib.}b}}.$$

Nous avons obtenu pour le naphtalène les résultats suivants :

Tableau I

Fil	Dibenzyle				Naphtalène			
	m (en mg)	α (T = 2π)	ρ_b	ρ_b moy	m (en mg)	α (T = 2π)	ρ_b	$\frac{\rho_{\text{napht.}b}}{\rho_{\text{dib.}b}}$
1	50	31,6 T	0,632	0,635	24,3	25,4 T	1,042	1,64
—	45,14	28,7 T	0,638		34,5	35,52 T	1,03	1,62
2	16,96	21,9 T	1,291	1,294	9,2	19,25 T	2,09	1,618
—	18,12	23,5 T	1,297		21,2	45 T	2,12	1,64
3	47,9	19,9 T	0,415	0,417	40,3	27,9 T	0,692	1,66
—	32	13,4 T	0,419		52,5	35,7 T	0,684	1,64
					37,6	25,65 T	0,682	1,63
					49,7	33,4 T	0,672	1,61
					67,4	45,8 T	0,679	1,63

([15]) S. C. Abrahams, J. M. Robertson et J. G. White, *Acta Cryst.*, 1949, **2**, 233.

Nous avons donc pris pour moyenne du rapport $\rho_{\text{naphtl }b}/\rho_{\text{dib.}b}$ la valeur 1,63.

D'où :

$$(\chi_2 - \chi_1)_{\text{napht}} = -95{,}5.$$

Les résultats du tableau I permettent d'évaluer à moins de 1 p. 100 l'erreur commise sur la mesure de $(\chi_1 - \chi_2)$.

Mesure de $(\chi_a - \chi_3)$. — Nous avons déjà montré (cf. p. 708) qu'il ne nous était raisonnablement pas possible d'effectuer une mesure d'anisotropie sur le naphtalène en suspendant le cristal par l'axe a, puisque, dans ces conditions, une erreur d'orientation sur le cristal de 2° pouvait entraîner une erreur sur $(\chi_{c'} - \chi_b)$ de 20 p. 100. Nous avons donc suspendu le cristal suivant l'axe c', de manière à ce que le plan 001 se trouve horizontal.

Nous avons obtenu une valeur moyenne :

$$\rho_{\text{naphtl }c'}/\rho_{\text{dib.}b} = 1{,}05 \qquad \text{d'où :} \qquad \chi_a - \chi_3 = -61{,}6.$$

L'erreur sur ces mesures est inférieure à 2,5 p. 100.

Mesure de l'angle ψ. — Nous avons utilisé pour ces mesures des cristaux plats présentant une face 001 particulièrement bien développée. On repérait la position dans le champ magnétique du cristal, suspendu suivant l'axe b et, s'assurant que la face 001 était parfaitement verticale, on mesurait directement, grâce au goniomètre fixé sur notre appareil, l'angle θ de cette face avec le plan vertical perpendiculaire au champ magnétique. L'angle ψ est alors donné par la relation :

$$\psi = \beta - \frac{\pi}{2} - \theta.$$

On a :

$$\psi = 12^\circ$$

confirmant les déterminations précédentes d'autres auteurs [1] [3]. L'erreur sur cette mesure est inférieure à 0°5. Le calcul des anisotropies $\chi_1 - \chi_3$ ou $\chi_2 - \chi_3$ à partir de la mesure de $\chi_a - \chi_3$ requiert de mesurer ψ avec la meilleure précision possible.

Mesure de la susceptibilité moyenne. — Les mesures effectuées à la balance de Weiss sur un échantillon très bien purifié nous ont donné :

$$\chi = -93{,}6.$$

Calcul des susceptibilités principales. — On a :

$$\chi_2 - \chi_1 = -95{,}5$$
$$\chi_2 - \chi_3 = \chi_a - \chi_3 + \sin^2\theta(\chi_2 - \chi_1) = -73{,}6$$
$$\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 = -280{,}8.$$

D'où :

$$\chi_1 = -54{,}5 \qquad \chi_2 = -150 \qquad \chi_3 = -76{,}4.$$

Précision sur les susceptibilités principales. — Si l'on pose :

$$\chi_1 - \chi_2 = A \pm da$$
$$\chi_2 - \chi_3 = B \pm db$$
$$\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 = M \pm dm$$

on a :

$$3\chi_2 = A + B + M \pm da \pm db \pm dm$$
$$3\chi_1 = 3\chi_2 - 3(A \pm da) = -2A + B + M \pm 2da \pm db \pm dm$$
$$3\chi_3 = 3\chi_2 - 3(B \pm db) = -2B + A + M \pm 2db \pm da \pm dm.$$

D'après les résultats des mesures, on a :

$$A = -95{,}5 \qquad da = \pm 1$$
$$B = -73{,}6 \qquad db = d(\chi_a - \chi_3) + \sin^2 20^\circ 8\, d(\chi_1 - \chi_2)$$
$$= \pm 1{,}8 \pm 0{,}1 \sim \pm 2$$
$$M = -280{,}8 \qquad dm = \pm 1.$$

D'où :

$$\chi_2 = -150 \pm 1{,}3 \qquad \chi_1 = -54{,}5 \pm 1{,}6 \qquad \chi_3 = -76{,}3 \pm 2,$$

soit une erreur moyenne inférieure à 2 p. 100 si l'on admet une détermination exacte de l'orientation des axes de susceptibilités.

Résultats à basses températures. — Nous avons mesuré les anisotropies à basses températures par rapport aux anisotropies à la température ordinaire.

Rappelons qu'aucune variation de la susceptibilité moyenne, supérieure aux erreurs d'expérience, n'a été décelée.

Nous n'avons pas non plus observé de variation de l'angle ψ avec la température.

En effet, si l'on suspend un cristal par l'axe *b*, son orientation dans le champ magnétique reste inchangée lorsqu'on le refroidit. Il ne serait toutefois pas possible d'apprécier avec certitude un déplacement de la position d'équilibre correspondant à une variation de l'angle ψ ou θ inférieure à 1°, le repérage de la position du cristal étant rendu difficile à basse température par suite des mouvements de convection qui se produisent à l'intérieur du tube et agitent légèrement le cristal. Une variation éventuelle de l'angle inférieure à 1°, pourrait dans certains cas, suivant les valeurs de θ et de $\chi_1 - \chi_2$, entraîner une petite modification de la valeur de $\chi_2 - \chi_3$ à basse température mais n'influerait de toutes façons pas sur le sens de la variation. Indiquons à titre d'exemple que, dans le cas du naphtalène, il faudrait une variation de

l'angle ψ de près de 4° pour correspondre à la variation de 2,5 p. 100 observée sur la mesure de $\chi_a - \chi_3$ lorsque l'on passe de la température ordinaire (environ 300° K) à celle de l'azote liquide.

Les variations observées sont les suivantes : pour $\chi_1 - \chi_2$ une augmentation de $3{,}2 \pm 0{,}2$ p. 100 lorsqu'on passe de 300° K à 80° K ; l'accroissement atteint $3{,}9 \pm 0{,}2$ p. 100 à 20° K. Pour $(\chi_a - \chi_3)$ les pourcentages d'augmentation sont respectivement pour les mêmes températures de $2{,}5 \pm 0{,}5$ et 3,4 p. 100.

Nous donnons les valeurs des susceptibilités aux basses températures en supposant exactes les susceptibilités à la température ordinaire. Nous indiquons, pour chaque température T, les variations de susceptibilités par rapport à la température ordinaire, $\Delta\chi_{(300\text{-}T)}$, avec la précision obtenue. Notons enfin que si l'erreur sur la détermination de certaines susceptibilités est parfois importante, celle commise sur la différence des valeurs d'une même susceptibilité correspondant à deux températures différentes est bien moindre. On a obtenu :

	300° K	80° K	20° K	$\Delta\chi_{(300°\text{-}80°)}$	$\Delta\chi_{(300°\text{-}20°)}$ (*)
$\chi_2 - \chi_1$	— 95,5	— 98,5	— 99,2	$3 \pm 0{,}2$	3,7
$\chi_a - \chi_3$	— 61,6	— 63,1	— 63,7	$1{,}5 \pm 0{,}3$	2,1
χ_1	— 54,5	— 53,1	— 52,9	$-1{,}4 \pm 0{,}24$	— 1,6
χ_2	— 150	— 151,6	— 152,1	$1{,}6 \pm 0{,}2$	2,1
χ_3	— 76,3	— 76,1	— 75,9	$-0{,}2 \pm 0{,}3$	— 0,4

(*) Nous n'avons fait qu'une mesure de $\chi_a - \chi_3$ à 20° K ; il n'est donc pas possible de donner l'erreur sur la variation des susceptibilités correspondant à cette température.

Anthracène. — L'anthracène a été très soigneusement purifié par cristallisations et distillations où il était entraîné à la vapeur de glycol. Le produit ainsi obtenu présentait une belle fluorescence bleue.

Le meilleur solvant utilisé a été un mélange en proportions égales d'alcool méthylique et d'acétone. Les cristaux obtenus ne dépassaient pas quelques milligrammes.

Structure cristalline et moléculaire. — Robertson et ses collaborateurs ([16]) ([17]) ont repris l'étude de ce composé, en 1949 ; il cristallise

([16]) A. Mcl. Mathieson, J. M. Robertson et V. C. Sinclair, *Ibid.*, 1950, 3, 245.
([17]) V. C. Sinclair, J. M. Robertson et A. Mcl. Mathieson, *Ibid.*, 1950, 3, 251.

dans une forme très voisine de celle du naphtalène : la maille élémentaire est monoclinique ; elle appartient au groupe infini C_{2h}^5 et contient $Z = 2$ molécules dont les plans sont inclinés de $\pm 64^{o}5$ sur le plan 010.

Susceptibilités principales du cristal d'anthracène. — En suspendant les cristaux d'anthracène parallèlement à l'axe b, nous avons obtenu pour une série de mesures effectuées sur différents cristaux, une valeur moyenne du rapport $\rho_{\text{anthr } b}/\rho_{\text{dib.}b}$ égale à 1,72 d'où :

$$\chi_2 - \chi_1 = -140{,}3$$

avec une erreur inférieure à 1,5 p. 100.

Comme dans le cas du naphtalène et pour les mêmes raisons, il ne nous a pas été possible d'effectuer de mesures d'anisotropie en suspendant les cristaux par l'axe a ; nous avons donc suspendu les cristaux suivant l'axe c' et nous avons obtenu :

$$\rho_{\text{anthr.}c'}/\rho_{\text{dib.}b} = 0{,}98 \qquad \text{d'où :} \quad \chi_a - \chi_3 = -79{\cdot}9.$$

Une série de mesures nous a donné des résultats concordant à mieux de 1,5 p. 100.

La mesure de l'angle ψ nous a donné : $\psi = 8^{o}$.

Nous avons pris pour valeur de la susceptibilité moyenne la valeur obtenue par Pacault ([18]) sur un échantillon particulièrement pur soit :

$$\chi = -134{,}2.$$

Calcul des susceptibilités et précision. — On a :

$$\chi_2 - \chi_1 = -140{,}3$$
$$\chi_2 - \chi_3 = -108{,}2$$
$$\chi_1 + \chi_2 - \chi_3 = -402{,}6.$$

D'où, en tenant compte de la précision de 1,5 p. 100 obtenue sur les mesures de $\chi_2 - \chi_1$ et de $\chi_a - \chi_3$:

$$\chi_2 = -217 \pm 1{,}5 \qquad \chi_1 = -76{,}7 \pm 2{,}2 \qquad \chi_3 = -108{,}8 \pm 2.$$

Résultats à basse température. — Etant données les très petites dimensions des cristaux d'anthracène, les mesures sur ce composé étaient particulièrement délicates ; c'est pourquoi nous n'avons pas effectué de mesures à l'hydrogène liquide Nous donnerons donc les résultats obtenus à $+80^{o}$ K seulement. Nous avons observé pour la valeur de $\chi_1 - \chi_2$ un accroissement de $2{,}3 \pm 0{,}1$ p. 100, et pour celle de $\chi_a - \chi_3$ de 6 ± 1 p. 100.

([18]) A. Pacault, *Ann. Chimie*, 1946, **12**, 527.

D'où les susceptibilités à cette température :

	300° K	80° K	$\Delta\chi_{(300°-80°)}$
$\chi_2 - \chi_1$ . .	— 140,3	— 143,5	$3,2 \pm 0,15$
$\chi_a - \chi_3$ . .	— 79,9	— 84,7	$5,8 \pm 1$
χ_1	— 76,7	— 76,4	$-0,3 \pm 0,4$
χ_2	— 217	— 219,9	$2,9 \pm 0,3$
χ_3	— 108,8	— 106,3	$-2,5 \pm 0,6$

Diphényle. — Le diphényle a été purifié par cristallisation puis distillation sous pression réduite.

Nous avons obtenu assez difficilement quelques monocristaux de diphényle. En effet ceux-ci se développent sous forme de fines paillettes qui ont fortement tendance à s'accoler Les cristaux dont nous nous sommes servi se sont développés dans l'alcool méthylique. Leur masse ne dépassait par 8 mg.

Structure cristalline et moléculaire. — Plusieurs travaux ont été effectués sur la structure cristalline du diphényle ([19]-[26]), en particulier par Clark et Pickett ([19]) et par Dhar ([20]) ; ce dernier a d'ailleurs confirmé récemment ([21]) les résultats qu'il avait obtenus en 1932.

La maille élémentaire est monoclinique, avec un angle $\beta = 95°$; elle contient deux molécules et appartient au groupe infini C_{2h}^5 qui possède un centre de symétrie, ce qui n'est compatible qu'avec la planéité de la molécule dans le cristal.

Dhar indique que les axes longitudinaux des molécules sont pratiquement dans le plan 010, faisant avec l'axe *c* un angle de 20° dans l'angle obtus β. Cette direction se trouve donc être celle de l'un des axes magnétiques principaux. De plus le plan des molécules se trouve incliné à $\pm 32°$ sur l'axe *b*.

Susceptibilités principales du cristal de diphényle. — Nous avons mesuré l'anisotropie $\chi_1 - \chi_2$ du diphényle sur 5 cristaux différents. Ces mesures nous ont donné :

([19]) H. T. Clark et L. W. Pickett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1931, **53**, 167.
([20]) J. Dhar, *Ind. J. Physics*, 1932, **7**, 43.
([21]) J. Dhar, *Proc. Natl. Inst. Sci. India*, 1949, **15**, 11.
([22]) M. T. O'Shaugnessy et W. Rodebush, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1936, **62**, 2906.
([23]) W. Rodebush et I. Feidman, *Ibid.*, 1946, **68**, 896.
([24]) F. W. Kagle, *Acta Cryst.*, 1948, **1**, 158.
([25]) L. Karle et O. Brockway, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1946, **66**, 1974.
([26]) O. Bastiansen, *Acta Chem. Scandinavica*, 1950, **4**, 926.

$$\rho_{\text{diph. }b}/\rho_{\text{dib }b} = 1{,}14 \qquad \text{d'où :} \qquad \chi_2 - \chi_1 = -80{,}4,$$

avec une erreur inférieure à 1,5 p. 100.

Pour l'anisotropie $\chi_a - \chi_b$, une série de 8 mesures nous a donné :

$$\rho_{\text{diph. }c'}/\rho_{\text{dib. }b} = 0{,}59 \qquad \text{d'où :} \qquad \chi_a - \chi_3 = -41{,}7,$$

avec une erreur de 2,5 p. 100.

Nous avons mesuré la susceptibilité moyenne du diphényle :

$$\bar{\chi} = -106.$$

Cette valeur est en bon accord avec celle déterminée récemment par Hoarau ([14]) et très supérieure au chiffre moyen donné par la littérature.

Calcul des susceptibilités et précision. — Avec un angle $\psi = 20°$ on calcule les susceptibilités suivantes :

$$\begin{aligned} \chi_2 - \chi_1 &= -\ 80{,}4 \\ \chi_2 - \chi_3 &= -\ 47{,}2 \\ \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 &= -318 \end{aligned}$$

d'où en tenant compte de la précision des mesures :

$$\chi_1 = -148{,}5 \pm 1 \qquad \chi_2 = -68{,}1 \pm 1{,}3 \qquad \chi_3 = -101{,}3 \pm 1{,}4.$$

Résultats à basse température. — Nous avons observé, à la température de l'azote liquide, un accroissement de l'anisotropie $(\chi_2 - \chi_1)$ de $4{,}8 \pm 0{,}1$ p. 100 et un pourcentage d'augmentation de $\chi_a - \chi_3$ de 15 ± 1 p. 100 :

	300° K	80° K	$\Delta\chi_{(300°\text{-}80°)}$
$\chi_2 - \chi_1$	— 80,4	— 84,2	$3{,}8 \pm 0{,}1$
$\Delta\chi_{c'}$	— 47,2	— 48	$0{,}8 \pm 0{,}5$
χ_2	— 148,5	— 152	$3{,}5 \pm 0{,}2$
χ_1	— 68,1	— 67,8	$-0{,}3 \pm 0{,}2$
χ_3	— 101,3	— 98,2	$-3{,}1 \pm 0{,}4$

Dibenzyle. — Nous avons obtenu les cristaux de dibenzyle à partir de solutions saturées de dibenzyle dans l'alcool méthylique. La cristallisation facile de ce composé nous a amenée à le choisir comme corps de référence. Nous avons donc utilisé un grand nombre de cristaux de dibenzyle dont la masse variait de quelques milligrammes à 200 mg environ, suivant les conditions de mesure.

Structure cristalline et moléculaire. — La structure du dibenzyle a été étudiée par Robertson en 1935 ([27]) et reprise plus récemment par

([27]) J. M. Robertson, *Proc. Roy. Soc.*, 1935, A **150**, 348.

Jeffrey ([28]) qui a confirmé, en particulier, les paramètres de la maille élémentaire. Celle-ci est monoclinique avec un angle de 116° ; elle appartient au groupe infini C_{2h}^5 et contient $Z = 2$ molécules centro-symétriques. Les cycles benzéniques dans la molécule sont parallèles, mais non coplanaires.

Susceptibilités principales du cristal de dibenzyle. — Rappelons que les mesures absolues qui ont été faites pour déterminer l'anisotropie $\chi_1 - \chi_2$ du dibenzyle nous ont amenée à prendre la valeur moyenne :

$$\chi_2 - \chi_1 = -83{,}4.$$

Les séries de mesures effectuées nous ont permis en général d'obtenir la valeur de $\rho_{dib.b}$ avec une erreur inférieure à 0,5 p. 100. Nous avons ensuite cherché à déterminer l'anisotropie $\chi_2 - \chi_3$. Nous avons pour cela déterminé la valeur de l'angle ψ :

$$\psi = 83°.$$

Les nombreux essais que nous avons faits pour mesurer $\chi_2 - \chi_3$ en suspendant le cristal suivant l'axe a nous ont donné des erreurs trop élevées pour utiliser cette détermination.

Il n'était pas possible non plus d'effectuer la mesure de $\chi_a - \chi_3$ dont la valeur est encore plus petite que celle de $\chi_{c'} - \chi_3$.

Nous avons donc été amenés à déterminer directement l'anisotropie $\chi_2 - \chi_3$, ce que nous avons réalisé en taillant un cristal, suffisamment développé dans la direction c', perpendiculairement à l'axe b. Dans le plan 010, la direction χ_1 est facilement repérée, l'angle φ qu'elle fait avec l'axe a étant connu ($\varphi = \beta - \psi = 33°$). Au cours de cette mesure, une erreur d'orientation de quelques degrés n'a qu'une très faible répercussion sur la valeur de $\chi_2 - \chi_3$.

Dans ces conditions nous avons trouvé :

$$\chi_2 - \chi_3 / \chi_1 - \chi_2 = -0{,}63$$

d'où :

$$\chi_2 - \chi_3 = -52{,}5.$$

L'erreur portant sur trois mesures effectuées sur le même cristal mais en modifiant chaque fois la suspension est de 1,5 p. 100.

Calcul des susceptibilités principales. — La susceptibilité moyenne étant de $-125{,}5$ on a :

$$\chi_1 = -87{,}4 \pm 0{,}9 \qquad \chi_2 = -170{,}8 \pm 0{,}8 \qquad \chi_3 = -118{,}3 \pm 1.$$

([28]) G. A. Jeffrey, *Ibid.*, 1947, A 188, 222.

Résultats à basses températures. — Nous avons effectué les mesures d'anisotropie aux températures de l'azote et de l'hydrogène liquide.

L'accroissement de $\chi_1 - \chi_2$ est de $3 \pm 0{,}2$ p. 100 à 80° K et de 4 ∓ 0.3 p. 100 à 20° K.

Nous avons également mesuré les variations de $\chi_{c'} - \chi_3$ à ces températures. Nous avons pris soin de contrôler dans ce cas la suspension du cristal : connaissant en effet la valeur de $\chi_2 - \chi_3$ nous pouvions nous assurer par une mesure à la température ordinaire si la suspension du cristal était satisfaisante. Nous avons observé pour $\chi_{c'} - \chi_3$ un accroissement de 12 ± 1 p. 100 à 80° et de 15 p. 100 $\pm$ 1 p. 100 à 20° K.

Nous avons d'autre part refroidi à la température de l'azote liquide le cristal suspendu suivant l'axe χ_1. L'accroissement de $\chi_2 - \chi_3$, correspondant à cette mesure. est de 10 p. 100. Ceci confirme bien le fait d'une augmentation de l'anisotropie $\chi_2 - \chi_3$, indépendamment d'une éventuelle variation à basse température de l'angle ψ, puisque dans cette mesure directe l'angle ψ n'intervient pas.

La variation enregistrée sur la valeur de $\chi_2 - \chi_3$ déterminée directement est un peu supérieure à celle déduite des mesures faites en suspendant le cristal suivant l'axe *a*. Cet écart pourrait correspondre éventuellement à une variation de l'angle ψ à 0°8.

N'ayant pu effectuer qu'une mesure directe de $\chi_2 - \chi_3$ à basse température, nous avons calculé les susceptibilités d'après les résultats des mesures sur $\chi_{c'} - \chi_3$. On a :

	300° K	80° K	$\Delta\chi_{(300°\text{-}80°}$	20° K	$\Delta\chi_{(300°\text{-}20°)}$
χ_1. .	— 87,4	— 87	$-0{,}4 \pm 0{,}2$	— 86,9	$-0{,}5 \pm 0{,}2$
χ_2. .	— 170,8	— 173	$2{,}2 \pm 0{,}2$	— 173,6	$2{,}8 \pm 0{,}2$
χ_3. .	— 118,3	— 116,5	$-1{,}8 \pm 0{,}3$	— 116	$-2{,}3 \pm 0{,}3$

Transstilbène. — Un échantillon de transstilbène pur nous avait été aimablement prêté par le Professeur Kon du « Cancer Hospital » de Londres. Nous avons obtenu à partie de solutions alcooliques des monocristaux de plusieurs milligrammes.

Structure cristalline et moléculaire. — Une étude préliminaire sur la structure des composés de la série du dibenzyle a été publiée par Robertson et ses collaborateurs en 1936 ([29]), suivie d'une étude plus détaillée, due à Robertson et Woodward, parue en 1937 ([30]).

([29]) J. M. Robertson, M. Prasad et I. Woodward, *Ibid.*, 1936, A **154**, 187.
([30]) J. M. Robertson et I. Woodward, *Ibid.*, 1937, A **162**, 568.

La maille élémentaire monoclinique (groupe C_{2h}) contient 4 molécules centrosymétriques, formant deux paires de molécules d'orientation différente. Signalons, toujours d'après cette étude, certains angles et certaines longueurs de liaison différents pour les deux types de molécules ; enfin ces molécules ne seraient pas planes et les angles de rotation des plans des cycles seraient différents dans les deux cas.

Susceptibilités principales du cristal de transstilbène. — Lorsqu'on suspend un cristal de stilbène par l'axe *b*, il s'oriente de manière à ce que l'axe *a* se trouve exactement suivant la direction du champ Il en résulte que l'axe cristallographique *a* coïncide avec l'axe magnétique principal de susceptibilité χ_1. En suspendant le cristal successivement par les axes *b* et *a*, on pourra donc obtenir directement les anisotropies $\chi_1 - \chi_2$ et $\chi_3 - \chi_2$. Les mesures effectuées sur plusieurs cristaux ont donné :

$$\rho_{\text{stilb } b}/\rho_{\text{dib.}b} = 0{,}594 \quad \text{d'où :} \quad \chi_2 - \chi_1 = -49$$
$$(\chi_1 - \chi_2)_{\text{stilb}}/(\chi_3 - \chi_2)_{\text{stilb}} = 0{,}977 \quad \text{d'où :} \quad \chi_2 - \chi_3 = -50{,}1.$$

La précision sur ces mesures était excellente, l'erreur ne dépassant pas 1 p. 100.

La valeur de la susceptibilité moyenne est $\bar{\chi} = -113$.

D'où les susceptibilités principales :

$$\chi_1 = -97 \pm 0{,}8 \qquad \chi_2 = -146 \pm 0{,}7 \qquad \chi_3 = -95{,}9 \pm 0{,}8.$$

Résultats à basses températures. — A la température de l'azote liquide $(\chi_1 - \chi_2)$ augmente de $4 \pm 0{,}5$ p. 100 et $(\chi_3 - \chi_2)$ de $8 \pm 0{,}5$ p. 100. A la température de l'hydrogène liquide, ces pourcentages atteignent 6 p. 100 et 9,5 p. 100. D'où les susceptibilités correspondantes :

	300° K	80° K	20° K	$\Delta\chi_{(300°\text{-}80°)}$
χ_1 . . .	— 97	— 97	— 96,6	$0 \pm 0{,}28$
χ_2 . . .	— 146	— 148	— 148,6	$2 \pm 0{,}2$
χ_3 . . .	— 95,9	— 93,9	— 93,8	$-2 \pm 0{,}25$

Transazobenzène. — C'est la forme courante de l'azobenzène. Nous avons obtenu de beaux monocristaux à partir de solutions alcooliques ; ils sont d'une belle couleur rouge et se présentent sous forme de prismes très aplatis, possédant une face 001 très développée.

Structure cristalline et moléculaire. — Une étude détaillée de la structure du transazobenzène a été effectuée par De Lange, Woodward et Robertson ([31]). La structure cristalline du transazobenzène est très semblable à celle du stilbène : en effet la maille est monoclinique ; elle appartient au groupe infini C_{2h}^5 avec 4 molécules centrosymétriques dans la maille, formant ici encore deux paires de molécules d'orientations différentes.

Comme dans le cas du stilbène, on a déterminé pour les deux types de molécules des dimensions légèrement différentes ; de plus une des molécules est pratiquement plane tandis que, dans l'autre, la double liaison est inclinée de 15° sur le plan des cycles. Les deux types de molécules sont encore à peu près symétriques par rapport à l'axe a.

Susceptibilités principales du cristal de transabozenzène. — Ici encore l'axe a est un axe magnétique de susceptibilité principale d'où la possibilité de déterminer directement les anisotropies :

$$\chi_2 - \chi_1 \qquad \text{et} \qquad \chi_2 - \chi_3.$$

Nous avons obtenu :

$$\rho_{azo.b}/\rho_{dib.b} = 0{,}61 \qquad \text{d'où :} \qquad \chi_2 - \chi_1 = -50{,}9$$

et :

$$\rho_{azo.a}/\rho_{dib.b} = 0{,}647 \qquad \text{d'où :} \qquad \chi_2 - \chi_3 = -54.$$

Ces résultats ont été obtenus avec une erreur inférieure à 1 p. 100.

Nous avons déterminé la valeur de la susceptibilité moyenne :

$$\bar{\chi} = -105{,}7.$$

D'où l'on déduit :

$$\chi_1 = -89{,}8 \pm 0{,}8 \qquad \chi_2 = -140{,}7 \pm 0{,}7 \qquad \chi_3 = -86{,}7 \pm 0{,}8.$$

Résultats à basses températures. — Nous avons obtenu pour l'azobenzène des variations assez faibles des anisotropies à basses températures. Les anisotropies $\chi_2 - \chi_1$ et $\chi_2 - \chi_3$ augmentent respectivement de $1{,}3 \pm 0{,}3$ et $1 \pm 0{,}05$ p. 100 à la température de l'azote liquide. Une mesure effectuée à la température de l'hydrogène liquide a permis de déterminer les pourcentages respectifs de 1,7 et 1,4 p. 100. D'où les susceptibilités :

	300° K	80° K	20° K	$\Delta\chi_{(300°-80°)}$
χ_1 . .	— 89,76	— 89,5	— 89,45	$-0{,}26 \pm 0{,}1$
χ_2 . .	— 140,66	— 141,06	— 141,2	$0{,}4 \pm 0{,}07$
χ_3 . .	— 86,66	— 86,52	— 86,45	$-0{,}14 \pm 0{,}07$

([31]) J. J. de Lange, J. M. Robertson et I. Woodward, *Ibid.*, 1939, **A 171**, 398.

Parabenzoquinone. — La parabenzoquinone a été purifiée par sublimation puis cristallisation fractionnée. Nous avons obtenu, à partir de solutions benzéniques, des monocristaux dont la masse était de l'ordre de 5 à 10 mg; ces cristaux sont mous et présentent une structure fibreuse, ce qui rend leur manipulation difficile.

Structure cristalline et moléculaire. — L'étude la plus récente de la structure de la benzoquinone est due à Robertson ([32]). La maille élémentaire est monoclinique ; elle appartient au groupe infini C_{2h}^5 et contient deux molécules centrosymétriques.

L'étude effectuée à l'aide des séries de Fourier à deux dimensions a permis d'établir que les molécules sont sensiblement planes, parallèles et se trouvent pratiquement dans le plan (201).

Le plan des molécules est presque normal au plan 010.

Susceptibilités principales du cristal de benzoquinone. — Des précautions particulières ont été prises dans le cas des mesures sur la benzoquinone, étant donné sa forte tension de vapeur. Il n'était pas possible en particulier de procéder au montage du cristal sans qu'il y ait perte de poids pendant le temps nécessaire à cette opération. La masse des cristaux a donc toujours été déterminée aussitôt après la mesure d'anisotropie. Lorsque nous avons étudié l'anisotropie des cristaux en fonction de la température, la mesure à basse température a toujours précédé la mesure à la température ordinaire, de manière à éliminer toute erreur qui pourrait être due à une perte éventuelle de poids du cristal.

Nous avons obtenu, pour une série de mesures portant sur une dizaine de cristaux, suspendus par l'axe b, une valeur moyenne du rapport :

$$\rho_{\text{quin } b}/\rho_{\text{dib.}b} = 0{,}82 \qquad \text{d'où :} \qquad \chi_2 - \chi_1 = -40{,}5.$$

L'erreur sur ces mesures est de l'ordre de 1 p. 100.

Pour l'anisotropie $\chi_a - \chi_3$, nous avons trouvé : $\rho_{\text{quin } c'}/\rho_{\text{dib.}b} = 0{,}77$ (moyenne portant sur 8 mesures), d'où : $\chi_a - \chi_3 = -38$. L'erreur sur $\chi_a - \chi_3$ est de 2,5 p. 100.

Nous avons déterminé la valeur $\psi = 31°$ et avons adopté, pour la susceptibilité moyenne, la valeur déterminée par M. Pacault ([33]) $\bar{\chi} = -34{,}5$, d'après une série importante de mesures.

([32]) J. M. Robertson, *Ibid.*, 1935, A **150**, 348.

([33]) E. D. Bergmann, J. Hoarau, A. Pacault, A. Pullman et B. Pullman, *J. Chim.-Physique*, 1952, **49**, 474.

Calcul des susceptibilités et précision. — On a :

$$\chi_2 - \chi_1 = -\ 40{,}5$$
$$\chi_2 - \chi_3 = -\ 42{,}8$$
$$\chi_1 + \chi_2 + \chi_3 = -\ 103{,}2.$$

D'où en tenant compte de la précision des mesures :

$$\chi_1 = -\ 21{,}7 \pm 1{,}1 \qquad \chi_2 = -\ 62{,}2 \pm 0{,}8 \qquad \chi_3 = -\ 19{,}4 \pm 1{,}1.$$

Résultats à basse température. — Nous avons obtenu, à la température de l'azote liquide, un accroissement de $3{,}5 \pm 0{,}2$ p. 100 pour $\chi_1 - \chi_2$ et de $4 \pm 0{,}4$ p. 100 pour $\chi_a - \chi_3$.

D'où les susceptibilités à cette température :

	300° K	80° K	$\Delta\chi_{(300°\ 80°)}$
$\chi_2 - \chi_1$	— 40,5	— 41,9	1,4 ± 0,1
$\chi_{c'}$	— 38	— 39,5	1,5 ± 1
χ_1	— 21,7	— 21,3	— 0 4 ± 0,12
χ_2	— 62,2	— 63,2	1 ± 0,1
χ_3	— 19,4	— 18,7	— 0,7 ± 0,17

Paradibromobenzène. — Les cristaux de paradibromobenzène ont été obtenus à partir de solutions alcooliques ; ils se présentent sous forme de tablettes rectangulaires ; leur masse atteignait quelques dizaines de milligrammes.

Structure cristalline et moléculaire. — L'étude la plus récente sur la structure de ce composé est due à S. Bezzi et U. Croatto [34] qui infirment les déterminations de Hendricks [35]. Bezzi et Croatto indiquent que les noyaux benzéniques sont tous perpendiculaires au plan 100 et forment alternativement des angles de 60° et 120° avec le plan 010. Ils donnent les paramètres des atomes de brome et de carbone.

Susceptibilités principales du cristal de paradibromobenzène. — Lorsqu'on suspend le cristal de paradibromobenzène suivant l'axe *b*, il s'oriente de manière à ce que l'axe *c* se trouve perpendiculaire à la direction du champ magnétique, l'angle d'écart entre ces deux direc-

---

[34] S. Bezzi et U. Croatto, *Gazz. Chim. Ital.*, 1942, **72**, 318 ; 1949, **79**, 240.
[35] S. B. Hendricks, *Zeits. f. Krist.*, 1933, **85**, 84.

tions étant de 3°. Il en résulte que l'axe c est voisin de l'axe de susceptibilité principale χ_2 et que l'angle ψ est égal à 87°.

La mesure de l'anisotropie $\chi_1 - \chi_2$ du paradibromobenzène effectuée sur une série de cristaux a donné :

$$\rho_{\text{dibromo.}b}/\rho_{\text{dib.}b} = 0{,}3 \qquad \text{d'où :} \qquad \chi_1 - \chi_2 = 32{,}3$$

avec une erreur de 1 p. 100.

En suspendant le cristal suivant l'axe a, on a :

$$\chi_{a'} - \chi_b/\chi_1 - \chi_2 = 0{,}282 \qquad \text{d'où :} \qquad \chi_{a'} - \chi_b = 9{,}1,$$

a' désignant l'axe perpendiculaire au plan 100 ; l'erreur est estimée à 2 p. 100.

La valeur de la susceptibilité moyenne est ([36]) $\bar{\chi} = -100{,}2$.

Calcul des susceptibilités et précision. — On a :

$$\begin{aligned} \chi_1 - \chi_2 &= 32{,}3 \\ \chi_1 - \chi_3 &= 9{,}2 \\ \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 &= -300{,}6. \end{aligned}$$

D'où l'on déduit, étant donnée la précision sur les mesures :

$$\chi_1 = -86{,}3 \pm 1{,}5 \qquad \chi_2 = -118{,}6 \pm 0{,}6 \qquad \chi_3 = -95{,}5 \pm 0{,}6.$$

Résultats à basse température. — A la température de l'azote liquide $\chi_1 - \chi_2$ augmente de $2{,}5 \pm 0{,}1$ et $\chi_1 - \chi_3$ diminue de $1{,}5 \pm 0{,}5$ p. 100. Il en résulte les valeurs suivantes des susceptibilités à cette température :

	300° K	80° K	$\Delta\chi_{(300°\text{-}80°)}$
$\chi_1 - \chi_2$ . . .	32,3	33,2	0,9 ± 0,03
$\chi_1 - \chi_3$ . . .	9,2	9,05	− 0,15 ± 0,05
χ_1	− 86,3	− 86,1	− 0,2 ± 0,03
χ_2	− 118.6	− 119,3	+ 0,7 ± 0,04
χ_3	− 95,5	− 95,15	− 0,4 ± 0,04

Les valeurs que nous avons obtenues pour les susceptibilités de ces différents composés à la température ordinaire sont en bon accord avec les valeurs déterminées précédemment par d'autres auteurs. Les résultats des différentes déterminations ont été réunis dans le tableau II.

([36]) R. Perceau, *Thèse*, en cours de rédaction.

TABLEAU II

Composé	Valeurs obtenues			Déterminations antérieures			
	χ_1	χ_2	χ_3	χ_1	χ_2	χ_3	Référence
Naphtalène	54,5	150	76,3	56	146,4	76,6	(1)
Anthracène	76,9	216,9	108,7	75,5	211,8	102,9	(1)
Diphényle	68,1	148,5	101,3	63,4	146,5	98,9	(2)
Dibenzyle	87,4	170,8	118,3	90,5 89,8	173,6 170,4	118,9 119,2	(2) (3)
Stilbène	97	146	95,9	97,4 99,3 99,9	154 145,7 146,8	96,6 98,5 98,8	(2) (4) (5)
Azobenzène	89,8	140,7	86,7	87,5 90,4 88,1 93,2	130,2 139 137,4 142,5	83,1 85,5 83 88	(2) (4) (5) (3)
Parabenzoquinone . .	21,7	62,2	19,4	27,1	67,1	25,9	(6)
Paradibromobenzène .	86,3	118,6	95,5	86,3	118,5	95,4	(6)

Toutes les valeurs des susceptibilités doivent être multipliées par le facteur -10^{-6}.

(1) K. LONSDALE et K. S. KRISHNAN, *Proc. Roy. Soc.*, 1936, A **156**, 597.
(2) K. S. KRISHNAN et coll., *Trans. Roy. Soc.*, 1933, A **231**, 235.
(3) K. LONSDALE, *Proc. Roy. Soc.*, 1939, A **171**, 541.
(4) S. BANERJEE, *Z. Krist.*, 1938, **100**, 316.
(5) K. S. LONSDALE, *J. Chem. Soc.*, 1938, 364.
(6) K. S. KRISHNAN et S. BANERJEE, *Trans. Roy. Soc.*, 1935, A **234**, 265.

CHAPITRE IV

Interprétation des résultats.

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les susceptibilités principales des cristaux étudiés variaient avec la température. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer ces variations :

1° Un changement de l'état électronique des molécules qui composent le cristal ;

2° Une contraction anisotrope du cristal à basse température ;

3° Un mouvement de vibrations thermiques des molécules, supposées rigides, autour des axes de leur ellipsoïde d'inertie.

Il ne semble pas que l'on doive envisager, dans le cas des molécules étudiées, un changement de l'état électronique : il est en effet bien connu que les composés aromatiques, naphtalène, anthracène... sont, à la température ordinaire, dans leur état fondamental. De plus les travaux récents de A. Marchand ([37]) sur une série de noirs de carbone ont montré qu'il n'apparaît une augmentation de l'anisotropie diamagnétique à basse température que si le diamètre des cristallites dépasse 40 Å : il intervient alors, en effet, le diamagnétisme des électrons libres de L. Landau ([38]).

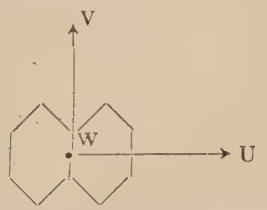
Cette première hypothèse étant écartée, il faudrait, pour pouvoir interpréter de façon précise nos résultats, évaluer la part respective des autres phénomènes dans les variations observées. Or nous nous heurtons ici à plusieurs difficultés :

1° C'est tout récemment, seulement, que l'on a entrepris l'étude aux rayons X des structures cristallines à basse température de composés aromatiques. Les résultats obtenus par Kitaïgorodski sur le naphtalène ([39]) indiquent une très grande anisotropie de dilatation du cristal. Les coefficients principaux de dilatation étant :

$$\alpha_{11} = (212{,}8 \pm 4).10^{-6}$$
$$\alpha_{33} = (5{,}1 \pm 0{,}1).10^{-6}$$
$$\alpha_{22} = (40{,}3 \pm 4).10^{-6}.$$

Rapportés à la molécule, on en déduit des coefficients principaux, correspondant aux axes U, V, W de la molécule, U et V étant dans le plan de la molécule, respectivement suivant la longueur et la largeur et W étant perpendiculaire au plan de la molécule :

$$\alpha_U = 22{,}9.10^{-6}$$
$$\alpha_V = 80{,}5.10^{-6}$$
$$\alpha_W = 143{,}7.10^{-6}.$$



Dans ces conditions on observe une déformation de la maille dont nous reproduisons les paramètres à — 195° C et 20° C :

	— 195° C	20° C
a	8,018 ± 0,005	8,218 ± 0,005
b	5,938 ± 0,001	5,990 ± 0,001
c	8,6188 ± 0,0005	8,640 ± 0,0005
β	124°40′ ± 10′	122°55′ ± 10′

([37]) A. Marchand, *C. R.*, 1954, **239**, 1609.
([38]) L. Landau, *Zeits. f. Physik*, 1930, **64**, 629.
E. C. Stoner, *Proc. Roy. Soc. London*, 1935, A **152**, 672.
([39]) V. M. Kozhin et A. I. Kitaïgorodski, *Zhur. Fiz. Khim. S.S.S.R.*, 1953, **27**, 534.

Cette variation de près de 2° de l'angle β entraîne forcément une variation de l'angle ψ ; si celle-ci est de l'ordre du degré, elle est difficilement observable.

De plus cette déformation anisotrope de la maille, qui se traduit par une modification en grandeur et en direction des axes cristallographiques de référence, aura pour conséquence un changement des valeurs des cosinus directeurs fixant la position des molécules dans le cristal. Le calcul des susceptibilités moléculaires nécessiterait de connaître les cosinus directeurs fixant la position des molécules dans le cristal à basse température. Ceci suppose une nouvelle étude complète de la structure du composé à basse température. Aucun travail de ce type n'a encore actuellement été fait. Aussi, en l'absence de ces données, dont le caractère fondamental apparaît à la suite des travaux de Kitaïgorodski, nous avons été obligée d'utiliser, dans nos calculs relatifs aux susceptibilités, aux basses températures, les cosinus directeurs correspondant aux positions « moyennes » des molécules, d'où une erreur certaine commise sur ces susceptibilités.

2° Pour calculer les susceptibilités moléculaires à basse température, il faut connaître, par ailleurs, la valeur de la susceptibilité moyenne à cette même température. C'est dans ce but que Hoarau ([14]) a construit un appareil adapté aux mesures de ces susceptibilités. Les résultats obtenus sur nos composés n'ont pas révélé de variation de susceptibilité moyenne, entre 20° et — 195°, supérieure à la limite des erreurs d'expérience, soit 0,5 p. 100. C'est donc sous réserve qu'il n'y ait pas de variation thermique de la susceptibilité moyenne inférieure à 0,5 p. 100 que nous calculerons les valeurs des susceptibilités moléculaires.

Il est donc actuellement difficile de donner une interprétation définitive de nos résultats. Les phénomènes d'agitation thermique des molécules dans l'édifice cristallin semblent importants. C'est pourquoi nous avons cherché à voir dans quelle mesure ils peuvent expliquer les variations des susceptibilités cristallines.

Nous donnerons donc tout d'abord dans ce chapitre, pour les différentes températures auxquelles ont été faites les mesures, les valeurs des susceptibilités principales moléculaires des composés étudiés, ces valeurs étant forcément approchées comme nous venons de l'exposer. Nous donnerons ensuite l'expression des susceptibilités magnétiques d'un cristal en fonction des amplitudes d'oscillation des molécules, et nous calculerons les amplitudes d'oscillations qui rendraient compte des variations de susceptibilité observées.

Dans certains cas nous pourrons comparer les valeurs des amplitudes d'oscillation ainsi déterminées à celles déduites de l'étude du spectre Raman. Nous chercherons également à voir si l'allure de la variation thermique de l'énergie d'oscillation, déduite de nos résultats, est compatible avec les données théoriques.

Nous pourrons alors, lorsque seront connues les structures cristallines à basse température, déterminer les anisotropies des molécules dont les vraies valeurs correspondent aux valeurs des susceptibilités cristallines à basse température. Nous donnerons, pour l'instant, une idée des variations auxquelles on peut s'attendre, d'après nos résultats.

Susceptibilités moléculaires des composés étudiés. — Nous avons calculé les susceptibilités moléculaires des différents composés étudiés et rassemblé les résultats dans le tableau III.

TABLEAU III

Composés	T	χ_1	χ_2	χ_3	K_1	K_2	K_3
I. Naphtalène	300° K	54,5	150	76,3	54,5	52,5	173,8
	80° K	53,1	151,6	76,1	53,2	51,5	176,1
	20° K	52,9	152,1	75,9	52,9	51,2	176,7
II. Anthraeène	300° K	76,9	216,9	108,7	76,9	76,6	248,9
	80° K	76,6	219,8	106,2	76	72,3	254,2
III. Diphényle,	300° K	68,1	148,5	101,3	68,1	71	178,8
	80° K	67,8	152	98,2	67,8	63,7	186,4
IV. Dibenzyle	300° K	87,4	170,8	118,3	87,4	81	208,05
	80° K	87	173	116,5	87,5	76,2	212,8
	20° K	86,9	173,6	116	87,45	74,8	214,25
V. Stilbène	300° K	97	146	95,9			
	80° K	97	148	93,9			
	20° K	96,6	148,6	93,8			
VI. Azobenzène	300° K	89,8	140,7	86,7			
	80° K	89,5	141,1	86,6			
VII. Parabenzoquinone	300° K	21,7	62,2	19,4	16,4	24,6	62,2
	80° K	21,3	63,2	18,7	15,4	24,6	63,2
VIII. Paradibromobenzène	300° K	86,3	118,6	95,5			
	80° K	86,1	119,3	95,1			

Toutes les valeurs des susceptibilités doivent être multipliées par le facteur -10^{-6}.

1° Nous avons utilisé, pour calculer les susceptibilités moléculaires des composés I, II, III, IV et VII, les relations établies par Krishnan et M. Lonsdale (3) relatives au cas des cristaux appartenant au système monoclinique. Les valeurs des angles ψ calculées à partir de ces susceptibilités sont en bon accord avec les valeurs expérimentales.

Il est intéressant de voir comment se répercutent, sur les susceptibilités moléculaires, les erreurs commises sur les susceptibilités cristallines.

On a de manière générale :

$$K_1 = \sum_i \alpha_i^2 \chi_i, \qquad K_2 = \sum_i \beta_i^2 \chi_i, \qquad K_3 = \sum_i \gamma_i^2 \chi_i \qquad i = 1, 2, 3,$$

si α_i, β_i, γ_i sont les cosinus directeurs de K_1, K_2, K_3 par rapport aux axes magnétiques principaux du cristal. Un calcul approché, supposant l'angle ψ connu avec suffisamment de précision pour que l'erreur commise sur les valeurs de α_i, β_i, γ_i soit négligeable, nous donne :

$$dK_1 = \alpha_1^2 d\chi_1 + \alpha_2^2 d\chi_2 + \alpha_3^2 d\chi_3$$

et les deux autres relations du même type.

L'erreur sur K_i dépend donc essentiellement des erreurs commises sur χ_1, χ_2, χ_3 et de l'orientation de l'axe de susceptibilité K_i par rapport aux axes magnétiques principaux du cristal.

Pour le naphtalène, par exemple, en tenant compte des valeurs :

$$d\chi_1 = \pm 1{,}3 \qquad d\chi_2 = \pm 1{,}6 \qquad d\chi_3 = \pm 2$$

on trouve : $dK_1 = \pm 2$ $\qquad dK_2 = \pm 1{,}8$ $\qquad dK_3 = \pm 1{,}5$

d'où une erreur moyenne de 2,6 p. 100 sur les susceptibilités moléculaires.

Voyons maintenant quelle précision on obtient sur les variations des susceptibilités moléculaires avec la température. Si on désigne par $\Delta\chi$ et ΔK_i les variations des susceptibilités avec la température, quand on passe de la température ordinaire à $-195°$, et si l'on a (cf. p. 728) :

$$\Delta\chi_1 = -1{,}4 \pm 0{,}24 \qquad \Delta\chi_2 = 1{,}6 \pm 0{,}2 \qquad \Delta\chi_3 = -0{,}2 \pm 0{,}3$$

on en déduit :

$$\Delta K_1 = -1{,}3 \pm 0{,}25 \qquad \Delta K_2 = -1 \pm 0{,}2 \qquad \Delta K_3 = 2{,}2 \pm 0{,}2.$$

Un calcul identique montre une précision du même ordre de grandeur pour les autres composés de ce type.

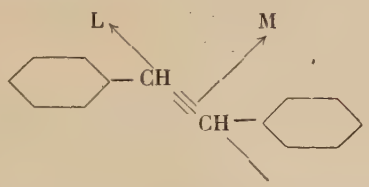
2° L'étude du stilbène et de l'azobenzène (*) nous avait paru particulièrement intéressante car nous pensions qu'elle fournirait quelques précisions sur l'anisotropie des doubles liaisons, récemment mise en évidence par les travaux de J. Hoarau ([14]). En réalité, par suite d'un

(*) Nous tenons à remercier ici M. le Professeur Gay, de la Faculté des Sciences de Bordeaux, pour les conseils qu'il nous a donnés au cours de l'étude critique que nous avons été amenée à faire de différents mémoires sur la détermination des structures cristallines.

manque de données suffisamment précises sur la structure de ces composés, nous avons dû renoncer à déterminer leurs susceptibilités moléculaires.

Si l'on admet, en effet, une anisotropie de la double liaison, il n'est plus possible, dès lors, de prendre pour axes principaux de la molécule les axes U, V, W précédemment définis comme l'avait fait, par exemple, Lonsdale ([40]). Or si l'on tient compte du fait que les molécules ne sont pas planes il n'est pratiquement plus possible de déterminer les axes principaux.

Nous avons essayé de calculer les susceptibilités moléculaires du stilbène en admettant pour les deux types de molécules une structure plane, ce que Robertson admet comme éventualité possible, et en prenant, pour axes principaux, les axes L et M du plan de la molécule, L étant suivant la double liaison, M lui étant perpendiculaire, et l'axe N étant perpendiculaire au plan de la molécule.



Nous avons ainsi obtenu des valeurs des susceptibilités principales qui paraissent *a priori* assez surprenantes :

$$K_A = -1{,}3 \qquad K_B = -69 \qquad K_C = -268{,}6.$$

Un rapide calcul d'erreur montre une très grande imprécision sur la détermination de la susceptibilité K_A qui resterait néanmoins de toutes façons très petite.

Il semble difficilement concevable que la double liaison introduise une telle anisotropie, à la fois dans le plan et perpendiculairement au plan de la double liaison. Nous avons donc cherché à voir dans quelle mesure une petite variation des cosinus directeurs fixant la position de la molécule modifierait les valeurs des susceptibilités. En réalité aucun réajustement raisonnable des cosinus directeurs ne donne une modification appréciable des anisotropies de la molécule.

Le problème se retrouve identique dans le cas de l'azobenzène dont la maille contient également deux types de molécules, et où là encore les anisotropies calculées sont considérables.

Nous pensons donc qu'il n'est pas possible, tant que l'on ne possédera

---

([40]) K. Lonsdale, *Proc. Roy. Soc. London*, 1939, A **171**, 541.

pas de données plus précises sur la structure de ces composés, de déterminer les valeurs des susceptibilités principales de leurs molécules.

3° Pour le para-dibromobenzène, nous avons essayé de calculer les susceptibilités K_1, K_2. K_3 de la molécule suivant les axes U, V, W. Nous avons utilisé pour le calcul des cosinus directeurs fixant la position de ces axes, les paramètres déterminés par Bezzi et Croatto ([34]). Les valeurs obtenues pour ces susceptibilités sont :

$$K_1 = -107 \qquad K_2 = -69 \qquad K_3 = -124{,}5.$$

On est surpris de la grande anisotropie dans le plan de la molécule alors que l'anisotropie perpendiculaire à ce plan est beaucoup plus faible que celle à laquelle on pourrait s'attendre. D'autre part ces valeurs des susceptibilités donnent pour ψ_{calc} une valeur voisine de 40°, c'est-à-dire très différente de la valeur expérimentale.

Dans ces conditions il faut admettre que les données expérimentales magnétiques sont incompatibles avec la structure proposée pour ce composé.

Expression des susceptibilités magnétiques en fonction des amplitudes d'oscillation des molécules. — ***Application au calcul des amplitudes d'oscillations.*** — Un mouvement de translation des molécules ne modifiant par les susceptibilités, nous n'envisageons que les oscillations de la molécule autour de ses axes principaux d'inertie, qui se trouvent être, par suite de la symétrie des molécules étudiées, également les axes principaux d'aimantation.

Susceptibilité magnétique d'une molécule vibrante (*). — Nous allons considérer l'ellipsoïde d'inertie de la molécule et nous allons supposer que cet ellipsoïde pivote, sans se déformer, autour de chacun de ses axes. Soit $U_0V_0W_0$ les directions des axes de l'ellipsoïde correspondant à la position moyenne autour de laquelle la molécule exécute des mouvements de faible amplitude.

Si K_1, K_2, K_3 sont les susceptibilités moléculaires suivant U, V, W nous allons déterminer les susceptibilités moyennes $\overline{K}_1$, $\overline{K}_2$, $\overline{K}_3$ suivant U_0, V_0, W_0.

A un instant t la position de la molécule sera donnée par l'orientation du trièdre OUVW par rapport au trièdre $OU_0V_0W_0$. Les angles étant petits, on pourra, au second ordre près, amener le trièdre OUVW

(*) Nous remercions M. le Professeur Kastler des conseils qu'il nous a donnés à propos de cette question.

en coïncidence avec le trièdre $OU_0V_0W_0$ par trois rotations successives :

une rotation d'amplitude θ_u autour de U_0,
une rotation d'amplitude θ_v autour de V_0,
une rotation d'amplitude θ_w autour de W_0.

$\vec{i}$, $\vec{j}$, $\vec{k}$ désignant respectivement les vecteurs unitaires des axes U, V, W, étudions les transformations que subissent ces vecteurs au cours des trois rotations :

Rotation autour de U_0 (fig. 6). — Les axes V, W prennent une direction V_1, W_1. $\vec{u_0}$ demeure inchangé ; on a :

$$\vec{i_1} = \vec{i_0}$$
$$\vec{j_1} = \vec{j_0} \cos\theta_u + \vec{k_0} \sin\theta_u$$
$$\vec{k_1} = -\vec{j_0} \sin\theta_u + \vec{k_0} \cos\theta_u.$$

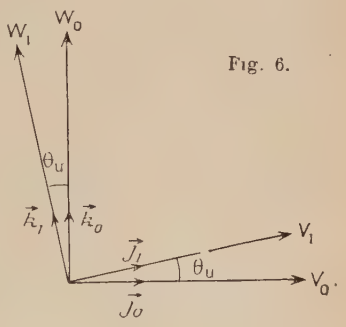


Fig. 6.

Rotation autour de V_0. — Nous pouvons l'identifier à une rotation autour de V_1 (*). La nouvelle position des axes est désignée par U_2, V_2, W_2. On a :

$$\vec{j_2} = \vec{j_1}$$

et :

$$\vec{i_2} = \vec{i_1} \cos\theta_v - \vec{k_1} \sin\theta_v$$
$$\vec{j_2} = \vec{j_1}$$
$$\vec{k_2} = \vec{i_1} \sin\theta_v + \vec{k_1} \cos\theta_v.$$

Rotation autour de W_0. — Nous l'identifierons de la même manière à une rotation autour de OW_2 (*) ; les vecteurs unitaires correspondant à la position U, V, W des axes sont :

$$\vec{i} = \vec{i_2} \cos\theta_w + \vec{j_2} \sin\theta_w$$
$$\vec{j} = -\vec{i_2} \sin\theta_w + \vec{j_2} \cos\theta_w$$
$$\vec{k} = \vec{k_2},$$

soit :

$$\vec{i} = \cos\theta_w[i_0 \cos\theta_v - \sin\theta_v(k_0 \cos\theta_u - j_0 \sin\theta_u)] + \sin\theta_w(j_0 \cos\theta_u + k_0 \sin\theta_u)$$
$$\vec{j} = -\sin\theta_w[i_0 \cos\theta_v - \sin\theta_v(k_0 \cos\theta_u - j_0 \sin\theta_u)] + \cos\theta_w(j_0 \cos\theta_u + k_0 \sin\theta_u)$$
$$k = -i_0 \sin\theta_v + \cos\theta_v(k_0 \cos\theta_u - j_0 \sin\theta_u).$$

(*) A un infiniment petit du deuxième ordre près.

Nous avons donc les cosinus directeurs suivants reliant les axes U V W aux axes correspondants à la position moyenne $U_0V_0W_0$:

	$\vec{i}$	$\vec{j}$	$\vec{k}$
$\vec{i}_0$	a_{11}	a_{12}	a_{13}
$\vec{j}_0$	a_{21}	a_{22}	a_{23}
$\vec{k}_0$	a_{31}	a_{32}	a_{33}

avec : $a_{11} = \cos\theta_v \cos\theta_w$

$a_{12} = -\sin\theta_w \cos\theta_v$

$a_{13} = -\sin\theta_v$

$$a_{21} = \cos\theta_u \sin\theta_w + \sin\theta_u \sin\theta_v \cos\theta_w$$
$$a_{22} = -\sin\theta_u \sin\theta_v \sin\theta_w + \cos\theta_u \cos\theta_w$$
$$a_{23} = -\sin\theta_u \cos\theta_v$$

$$a_{31} = -\cos\theta_u \sin\theta_v \cos\theta_w + \sin\theta_u \sin\theta_w$$
$$a_{32} = \cos\theta_u \sin\theta_v \sin\theta_w + \sin\theta_u \cos\theta_w$$
$$a_{33} = \cos\theta_u \cos\theta_v.$$

Or :

$$K_{U_0} = K_1 a_{11}^2 + K_2 a_{12}^2 + K_3 a_{13}^2$$
$$K_{V_0} = K_1 a_{21}^2 + K_2 a_{22}^2 + K_3 a_{23}^2$$
$$K_{W_0} = K_1 a_{31}^2 + K_2 a_{32}^2 + K_3 a_{33}^2.$$

Pour obtenir les susceptibilités moyennes $\bar{K}_1$, $\bar{K}_2$, $\bar{K}_3$ il suffira de prendre les valeurs de K_{U_0}, K_{V_0}, K_{W_0}, correspondant aux valeurs moyennes des cosinus directeurs a_{ik}^2. Nous envisageons une vibration harmonique : par conséquent si on pose :

$$\theta_U = \theta_1 \cos(\omega t - \varphi_1), \quad \theta_V = \theta_2 \cos(\omega t - \varphi_2), \quad \theta_W = \theta_3 \cos(\omega t - \varphi_3),$$

on aura :

$$\overline{\sin^2\theta_x} = \frac{\theta_i^2}{2}, \qquad \overline{\cos^2\theta_x} = 1 - \frac{\theta_i^2}{2}$$

avec $x = U, V, W$; $i = 1, 2, 3$.

D'où les expressions :

$$\left.\begin{aligned}
\bar{K}_1 &= K_1 + \frac{\theta_2^2}{2}(K_3 - K_1) + \frac{\theta_3^2}{2}(K_2 - K_1) \\
\bar{K}_2 &= K_2 + \frac{\theta_3^2}{2}(K_1 - K_2) + \frac{\theta_1^2}{2}(K_3 - K_2) \\
\bar{K}_3 &= K_3 + \frac{\theta_1^2}{2}(K_2 - K_3) + \frac{\theta^2}{2}(K_1 - K_3)
\end{aligned}\right\} \qquad (IV,1)$$

Ces trois relations ne sont pas indépendantes en θ. Nous ne pourrons donc pas déterminer les valeurs des θ sans introduire une hypothèse supplémentaire.

Susceptibilités du cristal en fonction des oscillations. — Nous avons vu que les mesures des susceptibilités étaient effectuées sur des

monocristaux de la substance étudiée. Les mesures faites à la température ordinaire permettent d'atteindre les susceptibilités « moyennes » $\overline{\chi}_i$ du cristal d'où l'on déduit les susceptibilités « moyennes » $\overline{K}_i$ des molécules. La relation est :

$$\overline{\chi}_i = \overline{K}_1 \alpha_i^2 + \overline{K}_2 \beta_i^2 + \overline{K}_3 \gamma_i^2,$$

expression dans laquelle α_i, β_i, γ représentent les cosinus directeurs des axes principaux de la molécule par rapport aux axes principaux du cristal.

$\overline{\chi}_i$ peut s'exprimer en fonction des susceptibilités théoriques K_i des molécules qui diffèrent des susceptibilités moyennes $\overline{K}_i$, perturbées par l'agitation thermique. On a, en utilisant les relations (IV, 1) :

$$\overline{\chi}_i = \chi_i + \frac{\theta_1^2}{2}(K_3 - K_2)(\beta_i^2 - \gamma_i^2) + \frac{\theta_2^2}{2}(K_1 - K_3)(\gamma_i^2 - \alpha_i^2) + \frac{\theta_3^2}{2}(K_2 - K_1)(\alpha_i^2 - \beta_i^2)$$

χ_i représente alors les susceptibilités du cristal si l'on suppose les molécules stabilisées. Ce sont ces susceptibilités que nous avons cherché à atteindre par des mesures effectuées à très basses températures.

Application au calcul des amplitudes d'oscillation. — *Naphtalène.* — Nous avons calculé, dans le cas du naphtalène, les amplitudes d'oscillation qui correspondraient aux variations de susceptibilité observées quand on passe de la température ordinaire à celle de l'hydrogène liquide. Or, à cette température, il subsiste une certaine oscillation. Nous avons donc cherché à voir si l'amplitude d'oscillation, à cette température, était suffisamment petite par rapport à l'amplitude d'oscillation à 300° K pour pouvoir considérer la molécule comme pratiquement immobile à 20° K.

Nous avons eu recours pour cela aux mesures de chaleur spécifique effectuées sur le naphtalène à basse température ([41]), à partir desquelles on peut estimer l'énergie de la molécule. Si l'on prend, pour exprimer la chaleur spécifique, une fonction de Debye, qui rend mieux compte aux très basses températures des valeurs expérimentales des chaleurs spécifiques, on a dans ce domaine de température :

$$C_v = \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\Theta_0}\right)^3 = 464{,}4 \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3,$$

Θ_D étant la température caractéristique de Debye ; elle est reliée à la fréquence limite ν_D par la relation :

$$\Theta_D = \frac{h\nu_D}{k}.$$

([41]) J. C. Southard et F. G. Brickwedde, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1933, **55**, 4378.

La valeur correspondante de l'énergie, qui a pour expression en tenant compte de l'énergie d'oscillation au zéro absolu :

$$E = \frac{3\pi^4}{5} RT\left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 + \frac{9}{8} R\Theta_D$$

sera toujours supérieure à celle qui correspondrait aux seuls pivotements de la molécule autour de ses axes principaux d'inertie puisqu'elle fait intervenir également les mouvements des centres de gravité ; elle permet néanmoins d'avoir une idée de l'énergie globale de la molécule.

Les résultats des mesures de chaleurs spécifiques indiquent à 15° K :

$$C_v \sim 1{,}4 \qquad \text{d'où :} \quad \frac{\Theta}{T} \sim 6{,}92 \qquad \text{et :} \quad \Theta_D \sim 104°. \quad (*)$$

Dans ces conditions on voit que la température envisagée 20° K est très inférieure à la température caractéristique. Par suite il n'est plus possible de calculer l'amplitude moyenne d'oscillation par une équation de mécanique classique qui suppose l'équipartition de l'énergie. Nous assimilerons donc la molécule à un rotateur gêné, placé dans un champ de potentiel :

$$V = \frac{1}{2} V_0(1 - \cos \sigma_i \theta),$$

σ_i = nombre de symétries internes.

L'équation de Schrödinger s'écrit dans ce cas :

$$\frac{d^2\psi}{d\theta^2} + \frac{8\pi^2 I}{h^2}\left[E - \frac{1}{2} V_0(1 - \cos \sigma_i \theta)\right]\psi = 0.$$

Dans le cas où les amplitudes d'oscillation sont suffisamment petites, le potentiel peut se mettre sous la forme :

$$V = V_0 \sin^2\left(\frac{1}{2}\sigma\theta\right) \sim V_0\left(\frac{1}{2}\sigma\theta\right)^2 = \frac{C\theta^2}{2}$$

en posant :

$$C = \frac{V_0 \sigma_i^2}{2}$$

(*) En supposant le cristal assimilable à un solide d'Einstein, de fréquence ν_E ou aurait :

$$\Theta_E = 66°.$$

Cette approximation ne rend pas compte de façon satisfaisante des valeurs des chaleurs spécifiques à très basse température ; elle conduit notamment à une valeur de la température caractéristique très différente de celle que l'on obtient à partir de la fréquence moyenne de pivotement déterminée par le spectre Raman.

ce qui nous ramène à l'équation d'un oscillateur harmonique dont l'énergie potentielle est :

$$V = 1/2C\theta^2 = 2\pi^2\nu^2 I\theta^2.$$

On a alors l'équation :

$$\frac{d^2\psi}{d\theta^2} + \frac{8\pi^2 I}{h^2}(E - 2\pi^2\nu^2 I\theta^2)\psi = 0.$$

En posant :

$$a = \frac{8\pi^2 IE}{h^2} \qquad b = \frac{4\pi^2\nu I}{h}$$

et en introduisant une nouvelle variable :

$$q = \sqrt{b}\,\theta$$

elle peut s'écrire :

$$\frac{d^2\psi}{d\theta^2} + \left(\frac{a}{b} - q^2\right)\psi = 0.$$

La solution de cette équation pour l'état fondamental, correspondant au nombre quantique de vibrations v nul (*) est :

$$\psi_0(\theta) = \left(\frac{b}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{q^2}{2}} = \left(\frac{b}{\pi}\right)^{1/4} e^{-\frac{b\theta^2}{2}}.$$

On peut alors calculer l'amplitude moyenne de vibration à 20° K :

$$\bar{\theta} = \int_0^\infty \theta\psi_0^2(\theta)d\theta = \left(\frac{b}{\pi}\right)^{1/2}\left[-e^{-b\theta^2}\right]\frac{1}{2b}.$$

$$\bar{\theta} = \frac{1}{2\sqrt{b}}\frac{1}{\sqrt{\pi}} = \frac{h}{4\pi}\cdot\frac{1}{\sqrt{\pi IC\Theta_D}}.$$

Notons que pour comparer les amplitudes d'oscillations à celles déduites des données magnétiques, il serait préférable de calculer la valeur moyenne du carré de l'amplitude ; on a alors :

$$\overline{\theta^2} = \int_0^\infty \theta^2\psi_0^2(\theta)d\theta = \frac{1}{4b} = \frac{h^2}{16\pi^2 IC\Theta_D}$$

d'où :

$$\sqrt{\overline{\theta^2}} = \bar{\theta}\sqrt{\pi}.$$

Pour le naphtalène on calcule :

$$\bar{\theta} = \frac{h}{4\pi}\frac{1}{\sqrt{\pi IC\Theta_D}} \sim \frac{1}{100}\text{ rad} \quad \text{soit :} \quad \sim 0^\circ 5 \quad \sqrt{\overline{\theta^2}} \sim 0^\circ 8.$$

(*) Dans le cas du naphtalène, par exemple, si on prend pour Θ_ν la valeur 104°, on trouve, en effet :

$$n^{v=0} = 0{,}99{,}3 \qquad n^{v=1} = 0{,}0006. \qquad n^{v=2} = 0.00004.$$

Ces amplitudes sont donc de toute manière suffisamment faibles devant les amplitudes d'oscillation à la température ordinaire pour pouvoir déterminer ces dernières à partir des différences de susceptibilités observées entre 300° K et 20° K.

On remarque que pour ce composé, les valeurs de K_1 et K_2 sont très voisines ; il en résulte qu'une oscillation autour de l'axe de susceptibilité K_3 ne modifie pratiquement pas la susceptibilité dans une direction quelconque du plan K_1K_2. La molécule est, du point de vue magnétique, sensiblement uni-axe ; on doit donc s'attendre à ce que les variations de susceptibilités ne permettent pas d'atteindre l'amplitude d'oscillation autour de l'axe K_3. On constate en effet que le coefficient de θ_3^2 est voisin de o.

La variation plus importante de la susceptibilité K_3 permet au contraire d'avoir une idée de l'amplitude moyenne d'oscillation autour d'un axe perpendiculaire à K_3. Si nous supposons, en première approximation, que les amplitudes d'oscillation du naphtalène autour des axes U et V sont à peu près les mêmes et si nous écrivons par conséquent :

$$\theta_1 \sim \theta_2 \sim \theta_0$$

on a :

$$\begin{aligned}
\bar{K}_1 - K_1 &= \frac{\theta_0^2}{2}(K_3 - K_1) + \frac{\theta_3^2}{2}(K_2 - K_1) \\
\bar{K}_2 - K_2 &= \frac{\theta_0^2}{2}(K_3 - K_2) + \frac{\theta_3^2}{2}(K_1 - K_2) \qquad \text{(IV,2)} \\
\bar{K}_3 - K_3 &= \frac{\theta_0^2}{2}(K_2 - K_3) + \frac{\theta_0^2}{2}(K_1 - K_3).
\end{aligned}$$

Comme $K_3 - K_1 \neq K_3 - K_2$, on a :

$$\theta_0^2 = \frac{\bar{K}_3 - K_3}{\frac{K_1 + K_2}{2} - K_3} = \frac{2{,}9}{125}$$

$$\theta_0^2 = 2{,}3 \cdot 10^{-2}$$

$$\theta_0 = 1{,}5 \cdot 10^{-1}$$

ce qui correspond à une amplitude d'oscillation moyenne dans le plan de la molécule de 9° environ.

Notons que l'erreur sur ΔK_3 est de 10 p. 100, d'où une erreur possible de près de 2° sur θ_0.

Anthracène. — Les cristaux d'anthracène que nous avons obtenus ne nous ont pas permis d'effectuer de mesures à l'hydrogène liquide. Nous ne pourrons donc avoir une idée des amplitudes d'oscillation que d'après les variations de susceptibilités observées entre les températures de 80° K et 300° K.

Nous avons obtenu pour l'anthracène les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \overline{K}_1 &= -\ 76{,}9 & K_2 &= -\ 76 \\ \overline{K}_3 &= -\ 76{,}6 & K_2 &= -\ 72{,}3 \\ \overline{K}_3 &= -\ 248{,}9 & K_1 &= -\ 254{,}2 \end{aligned}$$

Les équations (IV, 1) donnent alors les valeurs des amplitudes θ_1^2 et θ_2^2 correspondant à des valeurs quelconques de θ_3^2 comprises entre o et 5.10^{-2} :

$$1.10^{-2} \leq \theta_2^2 \leq 1{,}1.10^{-2},$$
$$4{,}6.10^{-2} \leq \theta_1^2 \leq 4{,}7.10^{-2},$$

ce qui correspond à des angles, respectivement de l'ordre de 6° et 12°.

Nous allons maintenant étudier le dibenzyle et le diphényle. Ces molécules sont fortement allongées ; les moments d'inertie I_v et I_w sont assez voisins pour une même molécule tandis que le moment d'inertie I_u est beaucoup plus petit. On doit donc s'attendre à une oscillation beaucoup plus importante de la molécule autour de l'axe long.

Dibenzyle. — Nous n'avons pas observé de variation de la susceptibilité K_1 avec la température entre 20° K et 300° K. Nous avons obtenu en effet les valeurs suivantes :

$$\begin{aligned} \overline{K}_1 &= -\ 87{,}4 & K_1 &= -\ 87{,}4 \\ \overline{K}_2 &= -\ 81 & K_2 &= -\ 74{,}8 \\ \overline{K}_3 &= -\ 208 & K_3 &= -\ 214{,}2 \end{aligned}$$

D'après l'équation :

$$\overline{K}_1 - K_1 = \frac{\theta_2^2}{2}(K_3 - K_1) + \frac{\theta_3^2}{2}(K_2 - K_1) = 0$$

on voit qu'il existe deux cas d'invariance de K_1.

a) On a entre θ_2^2 et θ_3^2 la relation :

$$\theta_2^2(K_3 - K_1) = \theta_3^2(K_1 - K_2),$$

or : $K_3 - K_1 \sim 10(K_1 - K_2)$.

θ_3^2 serait donc 10 fois plus grand que θ_2^2 ce qui semble peu probable, étant donné que les moments d'inertie I_v et I_w sont du même ordre de grandeur.

b) On peut émettre l'hypothèse d'une seule oscillation possible autour de l'axe K_1.

Calculons dans ce cas l'ordre de grandeur de l'amplitude du pivotement ; on a :

$$\overline{K}_3 - K_3 = -(\overline{K}_2 - K_2) = 6{,}2$$
$$\theta_1^2 = 2(\overline{K}_2 - K_2)/(K_3 - K_2) = 12{,}4/140 = 8{,}8.10^{-2}.$$

Dans ces conditions l'angle θ_1 serait d'environ 17°. Cette amplitude

d'oscillation semble *a priori* très grande. Il faut noter cependant que dans le cas du dibenzyle, l'hypothèse de la rigidité de la molécule n'est probablement pas exacte et il se pourrait peut-être que l'on ait affaire ici à des pivotements indépendants des deux noyaux benzéniques autour de l'axe U de la molécule.

Diphényle. — Les mesures sur le diphényle ont été effectuées à 80° K et 300° K. Nous avons obtenu :

$$\overline{K}_1 = -68{,}1 \qquad K_1 = -67{,}8$$
$$\overline{K}_2 = -71 \qquad K_2 = -63{,}7$$
$$\overline{K}_3 = -78{,}8 \qquad K_3 = -186{,}4$$

Il en résulte pour θ_1^2 et θ_2^2 les valeurs :

$$0{,}54.10^{-2} \leqq \theta_2^2 \leqq 0{,}66.10^{-2},$$
$$11{,}6.10^{-2} \leqq \theta_1^2 \leqq 11{,}8.10^{-2},$$

si θ_3^2 est compris entre 0 et 5.10^{-2}.

Ici encore on observe une très grande amplitude d'oscillation autour de l'axe long de la molécule, l'angle atteignant 20°. Il n'est pas impossible d'envisager une oscillation de l'un des phényles par rapport à l'autre, d'autant plus qu'une telle oscillation, de faible amplitude, ne modifierait pas de façon sensible l'énergie de résonance du diphényle.

Il ne faut pas oublier que les valeurs élevées obtenues pour les amplitudes d'oscillation ont été calculées sans tenir compte des variations avec la température des cosinus directeurs fixant la position des molécules dans le cristal. Il se peut que ces valeurs soient sensiblement modifiées lorsque nous serons en mesure de tenir compte de ce facteur (*).

Nous allons maintenant pouvoir dans quelques cas comparer les amplitudes d'oscillation ainsi évaluées à celles déduites de l'étude du spectre Raman des cristaux.

Étude des raies externes du spectre Raman des cristaux. Application à la détermination des amplitudes d'oscillations des molécules. — Si l'on étudie le spectre des composés organiques tels que naphtalène, anthracène, ..., dans lesquels les forces intermoléculaires sont beaucoup plus faibles que les forces intramoléculaires, on y distinguera:

(*) *Note ajoutée en cours d'impression.* — Dans un travail récent sur le benzène, nous avons pu, dans ce cas particulièrement simple, étudier la répercussion sur les susceptibilités magnétiques des deux facteurs, oscillation thermique et variation de la position de la molécule dans le cristal avec la température ; dans le cas du benzène, l'influence de ce deuxième facteur était très importante (cf. Mesure des susceptibilités magnétiques principales des cristaux de benzène entre — 180° et — 2° C, *C. R. Acad. Sciences*, 1956, **4**, 1702. En coll. avec E. Pacault et J. Hoarau.

1° Des raies « internes » dont les fréquences sont toujours très voisines de celles que l'on trouve dans le spectre du composé à l'état liquide ou à l'état de vapeur.

2° Des raies « externes », de fréquences relativement faibles, qui sont caractéristiques de la composition et de la symétrie du motif cristallin et disparaissent par conséquent lorsque le réseau est détruit.

Or dans le réseau d'un cristal on peut distinguer les réseaux simples formés à partir des atomes composant la molécule. Ces réseaux peuvent vibrer les uns par rapport aux autres et leurs oscillations principales sont des oscillations internes. On peut d'autre part, envisager le réseau complexe formé à partir des molécules supposées indéformables : les oscillations principales de l'ensemble de ces réseaux donneraient les oscillations externes.

Kastler et Rousset ([42]) ont étudié le mouvement des molécules supposées rigides dans le cristal. Ce mouvement peut être décomposé en mouvement des centres de gravité des molécules et en changements d'orientation des molécules autour des centres de gravité supposés fixes. Si l'on considère le réseau complexe formé par les molécules réduites à leur centre de gravité et si l'on peut considérer les centres de gravité comme des points congruents, le réseau complexe peut alors se ramener à un réseau simple par un choix convenable de la maille élémentaire. Cette hypothèse a été confirmée dans de nombreux cas puisque la plupart des cristaux étudiés expérimentalement ne présentaient pas de raies de « translation ». C'est en particulier le cas, comme l'a montré Frühling ([43]), pour tous les cristaux dont la maille possède un centre de symétrie coïncidant avec le centre de gravité d'une molécule (cas, en particulier, du groupe C_{2h}^5 très répandu). La théorie de Kastler et Rousset permet alors d'attribuer les raies Raman externes aux seuls pivotements qui se produisent autour des axes de l'ellipsoïde d'inertie.

Si la maille contient deux molécules d'orientations différentes, comme c'est le cas pour le naphtalène, les pivotements des deux molécules se couplent pour donner une oscillation de l'ensemble qui peut être soit symétrique, soit antisymétrique par rapport à l'axe binaire du cristal. Les mesures de polarisation permettent d'obtenir le pivot et le type de symétrie.

Ayant attribué une fréquence externe à un pivotement autour d'un axe principal de la molécule, il sera possible de déterminer l'amplitude maxima θ_i de la vibration. Nous avons déjà eu l'occasion de voir que, pour une vibration harmonique et à haute température, on avait :

$$1/2\theta_i^2 = \frac{kT}{4\pi^2\nu_i^2 c^2 I_i}. \qquad \text{(IV,3)}$$

([42]) A. Kastler et A. Rousset, *C. R.*, 1941, **212**, 645.
A. Kastler et A. Rousset, *J. Phys. et Ra.*, 1941, **2**, 49.
([43]) A. Frühling, *Thèse Doct. Sci. Physiques*, Paris, janvier 1950.

Pour les composés étudiés les moments d'inertie sont de l'ordre de 10^{-38}. Avec les valeurs :

$$k = 1{,}38.10^{-16} \qquad c^2 = 9.10^{20}$$

on a :

$$1/2\theta_i^2 = 1{,}15.10^{-2}\,\frac{T}{300}\left(\frac{\nu}{100}\right)^{-2}(I_i.10^{38})^{-1}. \qquad (IV,4)$$

Calcul des amplitudes des pivotements déduites de l'étude des raies Raman. — Naphtalène. — Kastler et Rousset ([42]) ont attribué de la manière suivante les six raies voisines de la raie excitatrice dans le spectre de diffusion du cristal de naphtalène : le doublet 46-54 cm^{-1} aux pivotements cohérents des molécules autour de la normale W au plan de la molécule, le doublet étroit 74-76 cm^{-1} aux pivotements autour du petit axe V et enfin le doublet 109-127 cm^{-1} aux pivotements autour du grand axe U des molécules.

On a calculé pour le naphtalène, les amplitudes maxima d'oscillation correspondant aux trois axes U, V, W, celles-ci étant reliées aux fréquences Raman et aux moments d'inertie par la relation (IV,4) ; les résultats obtenus sont les suivants :

Axe de pivotement	νcm^{-1}	$I.10^{38}$	θ_i^2	$\theta_{i_{rad}}$
U.	118	2,7	$0{,}62\ 10^{-2}$	$0{,}79.10^{-1}$
V.	75	6,9	$0{,}59.10^{-2}$	$0{,}77.10^{-1}$
W	50	9,6	$0{,}96.10^{-2}$	$0{,}98.10^{-1}$

On retrouve ici deux amplitudes d'oscillation extrêmement voisines autour des deux axes du plan de la molécule. Les déterminations magnétiques donnaient pour ces oscillations une amplitude moyenne de $1.5.10^{-1}{}_{rad}$, c'est-à-dire plus importante. On retrouve néanmoins bien l'ordre de grandeur du phénomène.

Etant donné l'impossibilité de déterminer θ_3 à partir des mesures magnétiques, nous avons, pour faciliter la comparaison des résultats, calculé les variations de susceptibilités cristallines et moléculaires qu'entraîneraient les amplitudes d'oscillation déterminées à partir des données Raman. Nous avons obtenu dans ces conditions :

$$\bar{\chi}_1 - \chi_1 = -0{,}41 \qquad \text{et} \qquad \bar{K}_1 - K_1 = -0{,}4$$
$$\bar{\chi}_2 - \chi_2 = \ \ 0{,}62 \qquad\qquad \bar{K}_2 - K_2 = -0{,}5$$
$$\bar{\chi}_3 - \chi_3 = -0{,}21 \qquad\qquad \bar{K}_3 - K_3 = \ \ 0{,}9$$

On retrouve donc bien le sens des variations expérimentales des susceptibilités magnétiques ainsi que l'ordre de grandeur des variations, les valeurs étant toutefois plus faibles que celles que nous avions déterminées puisque l'on avait :

$$\overline{\chi}_1 - \chi_1 = -1{,}6 \qquad \overline{K}_1 - K_1 = -1{,}6$$
$$\overline{\chi}_2 - \chi_2 = \ 2{,}1 \qquad \overline{K}_2 - K_2 = -1{,}3$$
$$\overline{\chi}_3 - \chi_3 = -0.5 \qquad \overline{K}_3 - K_3 = 2{,}9$$

Anthracène. — Frühling a étudié le spectre Raman du cristal d'anthracène ([43]). Il a attribué la raie 120 cm^{-1} au pivotement de la molécule de l'axe U, la raie 68 cm^{-1} au pivotement autour de l'axe V et la raie 48 cm^{-1} à celui autour de l'axe W.

On a donc :

Axe de pivotement	$\nu\,cm^{-1}$	$I.10^{38}$	θ_i^2	θ_i
U.	120	3,9	$0{,}4\ .10^{-2}$	$0{,}2\ 10^{-1}$
V.	68	18,7	$0{,}26.10^{-2}$	$0{,}5.10^{-1}$
W	48	23	$0{,}4\ 10^{-2}$	$0{,}2.10^{-1}$

Les variations correspondantes des susceptibilités moléculaires sont :

$$\overline{K}_1 - K_1 = -0{,}22 \qquad K_2 - K_2 = -0{,}37 \qquad \overline{K}_3 - K_3 = 0{,}6.$$

Les déterminations magnétiques donnaient :

$$\overline{K}_1 - K_1 = -0{,}9 \qquad \overline{K}_2 - K_2 = -4{,}3 \qquad \overline{K}_3 - K_3 = 5{,}2$$

c'est-à-dire ici encore des variations systématiquement plus grandes.

Diphényle. — D'après Frühling ([43]) on n'a pas de pivotement de la molécule autour de l'axe W ce qui est compatible avec les données magnétiques ; la principale oscillation est autour de l'axe U.

On a pour le diphényle :

Axe de pivotement	$\nu\,cm^{-1}$	$I.10^{38}$	θ_i^2	θ_i
U.	88	3	1.10^{-2}	1.10^{-1}
V.	50	15,5	$0{,}6.10^{-2}$	$0{,}8.10^{-1}$

Les variations de susceptibilités correspondantes sont :

$$\overline{K}_1 - K_1 = -0{,}35 \qquad \overline{K}_2 - K_2 = -0{,}6 \qquad \overline{K}_3 - K_3 = 1.$$

Les mesures magnétiques donnent :

$$\overline{K}_1 - K_1 = -0{,}3 \qquad \overline{K}_2 - K_2 = -7{,}3 \qquad \overline{K}_3 - K_3 = +7{,}6.$$

L'amplitude d'oscillation θ_2 déduite des mesures magnétiques est en bon accord avec celle calculée à partir des données Raman. L'amplitude θ_1 est par contre trois fois plus grande.

On voit donc que, dans l'ensemble, le sens des variations des susceptibilités magnétiques correspond bien aux valeurs relatives des différentes amplitudes d'oscillation déterminées à partir des données de spec-

troscopie Raman. L'ordre de grandeur se retrouve également le plus souvent, mais on notera que les valeurs déduites des déterminations magnétiques sont systématiquement plus élevées. Il ne faut toutefois pas oublier, comme nous l'avons déjà fait remarquer, que dans les calculs relatifs aux susceptibilités à basse température, nous n'avons pas pu tenir compte de certains facteurs dont le rôle peut être important, telle que la contraction anisotrope du cristal. Ceci peut probablement expliquer les écarts des valeurs obtenues par les deux méthodes.

Enfin nous avons cherché à voir, sur les quelques cristaux étudiés à différentes températures, si les énergies d'oscillation, calculées à partir de nos valeurs de θ suivaient de façon satisfaisante la loi théorique de variation thermique.

Nous avons déjà vu qu'à haute température l'énergie correspondant à chaque pivotement de la molécule pouvait s'écrire :

$$E = 1/2C\theta_i^2 = 1/2 . 4\pi^2 c^2 \nu_i^2 I_i = kT.$$

A basse température, nous pourrons, d'après la théorie de Born, utiliser pour exprimer la valeur de l'énergie correspondant à un pivotement de la molécule, une fonction :

$$E = kT\varphi\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)$$

Θ_E étant la température caractéristique d'Einstein ; elle est reliée à la fréquence en cm^{-1} de la raie Raman correspondante par la relation :

$$\Theta_E = hc\nu/k = 1{,}44\nu.$$

La fonction $\varphi\left(\frac{\Theta_E}{T}\right)$ a pour expression :

$$\varphi\left(\frac{\Theta_E}{T}\right) = \frac{\frac{\Theta_E}{T}}{e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1}.$$

L'amplitude d'oscillation à basse température sera donc donnée par l'expression :

$$1/2\,\theta_i^2 = \frac{kT}{4\pi^2\nu^2 c^2 I_i} \cdot \frac{\frac{\Theta_E}{T}}{e^{\frac{\Theta_E}{T}} - 1}. \qquad \text{(IV,5)}$$

Nous avons étudié la variation de la fonction $1/2\theta_i^2 = f(T)$ pour les pivotements de la molécule de naphtalène autour des axes U et V. Pour ces deux pivotements la valeur du produit $I\nu^2$ est presque la même et les deux droites représentant les valeurs de θ^2 à hautes températures

sont très voisines. Notons que nous n'avons pas tenu compte des variations de la fréquence avec la température.

Nous avons déterminé pour chaque pivotement, à l'aide des relations (IV,3) et (IV,5), la valeur du rapport :

$$\rho = 0^2_{200°K}/0^2_{80°K}.$$

Nous l'avons comparé dans chaque cas à la valeur ρ' de ce même rapport, les amplitudes étant cette fois déduites des mesures magnétiques. Nous avons pour cela considéré comme négligeables les amplitudes d'oscillation à 20° K et utilisé les variations de susceptibilités observées entre 20° K et 80° K d'une part et 20° K et 300° K d'autre part. Bien que ρ' soit inférieur à ρ, ρ' demeure toujours supérieur à la valeur qui correspondrait au rapport des températures, c'est-à-dire à une variation thermique linéaire. Nous avons vérifié qu'il en est de même pour le dibenzyle.

Nous ne pouvons pas espérer une vérification très précise étant donné le manque de résultats à très basse température mais les amplitudes d'oscillation déterminées par la méthode magnétique varient sensiblement de la même manière que celles déduites de la loi de variation thermique.

Terminons enfin par quelques remarques sur les valeurs des anisotropies déduites des mesures magnétiques à basses températures. On a toujours à basse température une valeur plus élevée de l'anisotropie. Cette augmentation par rapport à la valeur obtenue à la température ordinaire est de l'ordre de 4 à 5 p. 100 dans le cas du naphtalène et de l'anthracène ; elle est beaucoup plus importante dans le cas des molécules allongées comme le diphényle et le dibenzyle, dans lesquelles l'axe long de la molécule est certainement un axe d'oscillation privilégié. La détermination exacte de ces anisotropies est subordonnée aux études cristallines à basses températures. Leur connaissance serait d'un grand intérêt en magnétochimie.

CONCLUSION

1° Nous avons étudié l'anisotropie magnétique d'une série de composés aromatiques et observé des variations des susceptibilités cristallines avec la température.

2° Les mesures de susceptibilité moyenne à la température de l'azote liquide montrant l'invariance de $\bar{\chi}$ avec la température ont confirmé l'hypothèse — *a priori* peu probable d'ailleurs — qu'un changement d'état électronique des molécules pourrait être responsable de ces variations.

3° Après avoir montré qu'à la température de l'hydrogène liquide, la possibilité de vibration des molécules était pratiquement la même qu'au zéro absolu, nous avons attribué les variations apparentes des susceptibilités moléculaires avec T, $\overline{K}_T - K_{H^2}$ à des pivotements des molécules autour de leurs axes principaux d'inertie, l'amplitude d'oscillation augmentant avec la température.

En considérant les molécules comme un édifice rigide dont l'anisotropie intrinsèque est indépendante de la température, nous avons pu déduire des variations thermiques des susceptibilités cristallines, un ordre de grandeur des amplitudes d'oscillation. En raison de la trop grande simplicité du modèle étudié, des approximations faites au cours du traitement, et surtout en l'absence de données fondamentales qui nous permettraient de tenir compte des variations des structures cristallines à basse température, cet ordre de grandeur ne peut être que très approché, mais les valeurs relatives des amplitudes ainsi déterminées sont significatives.

4° Les amplitudes d'oscillation déduites des mesures magnétiques sont, pour le naphtalène et l'anthracène, en assez bon accord avec les valeurs déduites des données de spectroscopie Raman. Par contre pour les molécules allongées, du type diphényle, dibenzyle, les valeurs que nous proposons sont nettement supérieures.

5° Cette méthode magnétique d'étude des oscillations des molécules dans les cristaux n'a pas pu conduire à des résultats rigoureux car elle est tributaire de la connaissance précise des structures cristallines à température ordinaire et à basse température dont on ne dispose pas actuellement. En possession de données plus complètes sur la structure des cristaux cette méthode permettra une étude générale du problème du pivotement des molécules ; son intérêt essentiel provient du fait que, contrairement à ce qui se passe souvent en spectroscopie Raman, le mouvement de translation des molécules n'a pas d'influence sur les résultats permettant d'estimer les amplitudes d'oscillation.

6° Nous avons proposé des valeurs des susceptibilités principales des molécules pratiquement corrigées de l'effet d'oscillation thermique et qui sont par suite comparables aux valeurs calculées par les méthodes de la chimie théorique.

(Laboratoire de Chimie générale de la Sorbonne, Paris).

INTRODUCTION A UNE NOUVELLE ÉTUDE DE LA SILICICYANAMIDE CALCIQUE (*)

Par Jean LANG

INTRODUCTION

Le présent travail a pour but l'étude des dérivés azotés du silicium dont la composition correspond aux cyanamides de carbone. Les auteurs, qui, depuis le début du siècle, ont successivement étudié divers aspects de cette question, n'ont pas étudié la structure de ces corps et il est impossible de décider si l'on a affaire à la forme cyanamide ou à la forme diimide. Nous pensions obtenir par deux méthodes différentes des corps ayant pour formule brute SiN_2Ca, et comparer leurs propriétés ; cette comparaison était susceptible de donner quelques indications sur leur structure.

L'étude des procédés de préparation du composé SiN_2H_2 et de ses dérivés nous a amené à examiner successivement les deux méthodes principales utilisées par nos devanciers ; les deux parties de notre mémoire leur correspondent.

A la suite de Wöhler (1) et de Franck (2) nous avons utilisé tout d'abord la méthode par voie sèche, par fixation d'azote libre à haute température sur des siliciures de calcium. Ces auteurs faisaient agir sur les divers siliciures de calcium, préparés à partir de leurs éléments, de l'azote dont ils mesuraient l'absorption. Ils ont ainsi mis en évidence une fixation d'azote qui aboutit à la formation d'un mélange de silicicyanure de calcium Si_2N_2Ca et de silicicyanamide SiN_2Ca à partir du disiliciure Si_2Ca (1) et (2), tandis que le monosiliciure SiCa ne donnerait que la silicicyanamide (2). Les réactions exigent dans les deux cas, de hautes températures pour se produire et restent lentes, même à 1 200°, température que Franck maintenait pendant 8 heures. Nous

---

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de docteur ès sciences physiques et soutenue le 24 mai 1956.

(1) L. Wöhler et O. Bock, *Zeit. anorg. Chem.*, 1924, **134**, 221 ; *Zeit. Elektr.*, 1926, **32**, 420.

(2) H. Franck et V. Louis, *Zeit. anorg. Chem.*, 1939, **242**, 128.

avons étudié seulement le monosiliciure. Nous avons préparé ce dernier par action de l'hydrure de calcium sur le silicium. Nous avons étudié la stabilité thermique à 1 000°-1 100°, sous vide ou en atmosphère d'hydrogène, du monosiliciure et ces expériences ont montré l'influence qu'a, sur ce siliciure, à haute température, la nature du contenant. L'azotation à 1 200°, du monosiliciure, donne un mélange analogue à celui qu'avait obtenu Wöhler. L'analyse radiocristallographique ne peut guère donner d'informations sûres, les spectres de la silicicyanamide et du silicicyanure étant respectivement mal ou pas connus.

Nous avons ensuite étudié la purification de la silicidiimide obtenue à 20° ou à température plus basse par action de l'ammoniac sur le tétrachlorure de silicium : réaction déjà réalisée et étudiée par Gattermann (3), Lengfeld (4), Vigouroux (5) et Blix (6) dans des domaines de température différents et dans des conditions variées.

Lengfeld, par exemple, opère dans le benzène comme solvant, à une température inférieure à 0°. Tous les autres font agir directement l'ammoniac sur le chlorure de silicium à une température en général voisine de — 40° (5) (6), l'ammoniac, liquide à cette température, servant ensuite de solvant pour purifier les produits obtenus.

Tous ces auteurs ne sont cependant pas d'accord sur la nature des produits de cette ammonolyse. Lengfeld et Vigouroux admettent la formation de la silicitétramide $Si(NH_2)_4$ alors que Blix ne parle que de diimide : $Si(NH)_2$; enfin Stock et Zeidler (7) prétendent que l'on obtient seulement un produit intermédiaire : le diamino-imino-monosilane : $NH = Si = (NH_2)_2$. Tous sont cependant d'accord sur un point : au-dessus de 0°, quel que soit le produit obtenu initialement, la silicidiimide existe seule alors, et c'est elle seule encore que l'on obtient directement en effectuant la réaction à 20°. Aucune étude n'a cependant été faite sur la réaction effectuée à des températures nettement supérieures, 200° par exemple. Tous ces produits sont obtenus mélangés de chlorure d'ammonium en grande proportion. L'élimination de ce sel, simple théoriquement, est basée sur la solubilité et la volatilité de ce dernier. Notre travail nous a amené à étudier l'emploi de solvants nouveaux, à la place de l'ammoniac liquide et à découvrir ainsi un phénomène non encore signalé que donnent ces liquides avec les produits bruts d'ammonolyse du chlorure de silicium.

---

(3) L. Gattermann, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1889, **22**, 194.
(4) F. Lengfeld, *Amer. chem. J.*, 1899, **21**, 531.
(5) E. Vigouroux et C. Hugot, *C. R. Acad.*, 1903, **136**, 1670.
(6) M. Blix et W. Wirbelauer, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1903, **36**, 4220.
(7) A. Stock et F. Zeidler, *Ber. dtsch. chem. Ges.*, 1923, **56**, 986.

La sublimation du chlorure d'ammonium, déjà utilisée par Schutzenberger [8] et Blix [6] nous a conduit, en étudiant les différents facteurs qui interviennent dans cette opération, à reviser les limites du domaine de stabilité thermique de la silicidiimide et à mettre en évidence un composé d'addition entre l'acide chlorhydrique et le produit de désamination de la diimide ou dinitrilodisilylamine Si_2N_3H. Ce composé d'addition semble intervenir par ailleurs dans un équilibre qui s'établit au cours de la purification du produit brut d'ammonolyse. Enfin nous avons tenté par l'emploi d'une autre technique opératoire, l'étude de la réaction à plus haute température. Les résultats sont recoupés par ceux qui se déduisent d'une étude de la stabilité thermique de la diimide obtenue par réchauffage de produits d'ammonolyse obtenus à — 40°.

Nous avons tenté de préciser par l'emploi de méthodes physicochimiques, telles que la radiocristallographie et la spectroscopie infrarouge, certaines de nos conclusions basées sur l'analyse chimique. L'une et l'autre de ces méthodes cependant se heurtent à de sérieuses difficultés dues à ce que les corps obtenus sont souvent amorphes aux rayons X et que d'autre part les bandes d'absorption infrarouge des différentes liaisons Si — N sont à peu près inconnues.

TECHNIQUES ANALYTIQUES

Nous n'indiquerons pas dans ce chapitre, les techniques opératoires utilisées. Celles-ci diffèrent profondément les unes des autres. Nous les donnerons au début des chapitres correspondants. Voici seulement les techniques analytiques.

Les éléments sont déterminés après destruction de la substance par des solutions acides :

chlorhydrique 2 N dans le cas des siliciures ;

nitrique 1/2 dans le cas de la silicidiimide et de ses dérivés

ou par fusion à la soude.

Le silicium est généralement déterminé par gravimétrie, après insolubilisation de la silice. Nous avons aussi opéré par colorimétrie du silicomolybdate [9], mais cette méthode est sujette à des erreurs fortuites. Avec les corps obtenus à partir du chlorure de silicium, on peut opérer très simplement : évaporer en creuset taré la solution acide et calciner le résidu obtenu. On a ainsi une détermination très rapide. L'azote passe sous forme d'ammoniac pendant la décomposi-

---

([8]) P. Schutzenberger et Colson, *Jahresberichte*, 1879, 201.

([9]) S. Lacroix et M. Labalade, *Anal. chim. Acta*, 1949, **3**, 383.

tion des corps et il est alors distillé en présence de soude, recueilli dans l'eau et dosé par l'acide sulfurique N/5.

On peut aussi fondre le produit avec de la soude ; l'azote est déplacé sous forme d'ammoniac, entraîné par un courant d'air, recueilli et dosé comme précédemment.

Nous avons vérifié que les deux méthodes donnent des résultats concordants.

Le calcium est dosé par manganimétrie de l'oxalate.

L'hydrogène n'a jamais été déterminé : on l'obtenait par différence.

Le chlore est, après destruction du produit, dosé par gravimétrie du chlorure d'argent. La précipitation a lieu dans la solution résultant de la destruction du produit. On peut donc craindre un entraînement de silice.

Pour éviter cet inconvénient, le chlorure d'argent était filtré sur un creuset à fond de verre fritté, séché à l'étuve et pesé. On ajoutait alors de l'ammoniac qui dissolvait le chlorure. Après séchage le creuset était repesé.

Etant données les faibles quantités de matière dont nous avons généralement pu disposer pour nos analyses, la précision des méthodes ordinaires s'est trouvée diminuée. De plus l'instabilité des produits utilisés agit dans le même sens.

Nous ne pouvons compter que sur une précision de 1 à 2 p. 100.

PREMIÈRE PARTIE

Étude sur la fixation de l'azote par le monosiliciure SiCa.

I. — **Préparation de SiCa.** — Nous avons d'abord préparé le monosiliciure de calcium selon la méthode utilisée au laboratoire (Bichara) ([10]). Ce procédé utilise l'action vers 900° de l'hydrure de calcium sur le silicium. Selon les conditions opératoires, on peut obtenir divers produits. L'obtention du monosiliciure d'après cette réaction :

$$Si + CaH_2 \longrightarrow SiCa + H_2, \qquad (1)$$

exige un léger excès d'hydrure par rapport à la quantité stœchiométrique, compte tenu de la chaux qu'il peut contenir. Les deux poudres intimement mélangées sont chauffées à 900° sous le vide d'une

([10]) M. Bichara, *Thèse Paris*, 1956 ; *Ann. Chimie*, mai-juin 1956.

pompe à palettes. Après refroidissement, on obtient une masse grise contenant plus ou moins de chaux. Cette dernière est éliminée par traitement avec une solution de chlorure ou mieux de bromure d'ammonium dans l'éthanol (Wöhler) ou le méthanol anhydres. La chaux passe en solution quantitativement en quelques heures. Le siliciure est ensuite lavé à l'alcool et séché à l'étuve.

L'analyse du siliciure se fait après attaque du produit par l'acide chlorhydrique 2 N. Elle porte uniquement sur le calcium, le dosage du silicium étant faussé par pertes de silanes, spontanément inflammables dans certaines conditions. La présence éventuelle de disiliciure est décelée par la précipitation d'un composé jaune que Wöhler [1] appelle « silicon ». L'absence de ce précipité qui se produit très facilement, permet de conclure à l'absence de disiliciure. Le monosiliciure donne au contraire un dégagement d'hydrogène et de silanes spontanément inflammables et une précipitation de silice hydratée. Le calcium reste en solution.

Il est possible, cependant, d'éviter cette inflammation en opérant comme suit : après avoir immergé la poudre dans l'eau distillée, l'acide chlorhydrique est ajouté très lentement. On attend que l'effervescence se soit calmée avant une nouvelle addition d'acide. Avec de petites quantités de monosiliciure SiCa en solution chlorhydrique diluée, le dégagement gazeux est trop lent pour que l'inflammation spontanée se produise ; c'est le cas aussi avec un produit très pauvre en monosiliciure.

Voici les résultats obtenus :

Tableau I

	Prise d'essai	Ca trouvé	Ca calc.	Insol. dans ClH	P. 100 SiCa	Si_2Ca
I	0,1043 g	0,0561 g	0,0610 g	0,0021	92	0
II	0,0825 g	0,0456 g	0,0483 g	0	93	0

Cette méthode d'analyse donne certainement des résultats par défaut pour le dosage du calcium et par suite pour la teneur en SiCa. En effet, la silice hydratée très difficile à laver parfaitement adsorbe des ions Ca^{++}. Il est bon de pratiquer l'insolubilisation de la silice par évaporation et reprise par une solution chlorhydrique, même si on ne la dose pas. Nous avons effectué des analyses, sans prendre cette précaution, sur un échantillon de siliciure I. Les valeurs trouvées pour Ca sont beaucoup trop faibles et la teneur en monosiliciure s'en trouve abaissée de 3 à 4 p. 100.

Le silicium resté libre donne le seul insoluble possible, et l'action

de l'acide chlorhydrique ne donne pas le précipité jaune du « silicon » de Wöhler.

Différents échantillons du monosiliciure obtenu donnent par analyse radiocristallographique un spectre riche en raies dont voici les plus intenses. Franck [2] avait déjà donné les raies du monosiliciure mais l'imprécision de son diagramme Debye-Scherrer est telle qu'il est difficile de savoir si ces raies correspondent exactement à celles qu'il indique.

Tableau II

$2l$	Intensité	d
83,3	F	2,85
84,4	m	2,82
88,6	m	2,69
105	TF	2,28
108,5	m	2,21
124	m	1,95
140	f	1,74
151,2	m	1,62
153	m	1,60
154,5	m	1,59
167	f	1,482
170,5	m	1,452
177,3	m	1,401

II. — **Azotation du monosiliciure.** — *Appareillage et mode opératoire.* — Le siliciure SiCa, pesé dans une nacelle dont la nature varie avec l'expérience, est introduit dans un tube laboratoire en réfractaire Pythagoras portant à ses extrémités deux rodages. Sur l'un sont adaptés une gaine pour couple thermoélectrique et un manomètre à mercure ; à l'autre extrémité deux tubulures permettent respectivement de faire le vide et d'introduire un gaz. Le tube réfractaire est protégé intérieurement, dans la zone chauffée, par un tube de fer. Nous ne disposions pas pour nos expériences de nacelles en réfractaires tels que magnésie ou zircone frittées dont Franck fait mention ; nous avons donc utilisé des nacelles métalliques ou en réfractaires ordinaires analogues à celles utilisées par Wöhler. Le four est du type Chaudron-Garvin (Cullmann, constructeur) permettant une chauffe très rapide, moins de 15 minutes généralement pour atteindre 1 200°.

Résultats. — Avant d'étudier le comportement du siliciure SiCa en présence d'azote, nous avons examiné sa stabilité à haute température sous vide et sous hydrogène, discutée par les auteurs antérieurs.

Le siliciure, pesé dans une nacelle, est introduit dans le four, on fait le vide et on commence à chauffer. Le temps est compté à partir du moment où la température choisie est atteinte. Le tableau ci-dessous rassemble les résultats. Il montre l'importance du matériau dans lequel a lieu la chauffe ; pratiquement, tout est attaqué hormis l'alumine.

Le siliciure SiCa agit par ses propriétés réductrices sur les réfractaires silico-alumineux et attaque aussi les métaux. Il donne avec ces derniers des alliages. Le produit se présente alors sous l'aspect d'une masse grise vitreuse, alors qu'il est pulvérulent si la nacelle n'est pas attaquée.

Tableau III

Température	Durée	Nacelle	Résistance de la nacelle	Formation de Si_2Ca
1 000°	2 heures	Nickel	Attaquée	Faible
1 000	1/2 heure	Pythagoras	Attaquée	Faible
1 000	1/2 »	Fer	Attaq. légèr.	0
1 100	2 heures	Pythagoras	Attaquée	Faible
1 200	2 »	Biscuit	Attaquée	0
1 000	1/2 heure	Alumine	Pas d'attaque	Traces

Cependant, l'action de l'acide chlorhydrique révèle la présence de disiliciure en très faible quantité. Nous n'avons pas observé la transformation totale en disiliciure indiquée par Wöhler [1] :

$$SiCa \longrightarrow Si_2Ca + Ca, \qquad (2)$$

mais infirmée par Franck.

Voici, par ailleurs, les résultats obtenus en chauffant SiCa sous hydrogène au lieu d'opérer sous vide :

Tableau IV

Température	Durée	Nacelle	Présence de Si_2Ca
1 000°	1 heure	Nickel	Très faible
1 000	1 »	Fer	Très faible
1 100	1,30 »	Alumine	Nulle

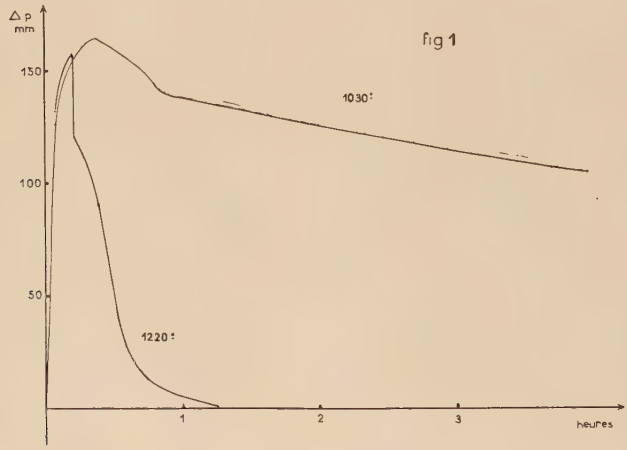
Dans ces expériences, les nacelles sont restées inattaquées par SiCa.

Le disiliciure se manifeste, en faible quantité d'ailleurs. La relation déjà proposée par Wöhler (1) l'expliquerait :

$$2SiCa + H_2 \longrightarrow Si_2Ca + CaH_2, \qquad (3)$$

mais aux températures considérées, l'hydrure de calcium est presque totalement dissocié.

Ces données permettent d'expliquer certains résultats de Wöhler concernant la transformation qu'il croyait quantitative, du monosiliciure de calcium selon la réaction (2). Nous ne pensons pas que cela est attribuable uniquement aux impuretés des siliciures que cet auteur a utilisés. ainsi que Franck l'admet. En effet, Wöhler a utilisé des



nacelles en biscuit et en nickel pour préparer et étudier ces produits. Il est possible que des réactions parasites, par exemple de silicates, interviennent alors avec SiCa.

Azotation du monosiliciure SiCa. — La réaction de ce corps sur l'azote est étudiée en système clos et non dans un courant d'azote comme l'ont fait Wöhler et Franck. Après mise en place du siliciure dans le tube laboratoire, l'appareil est purgé plusieurs fois en faisant le vide entre chaque remplissage d'azote, admis finalement sous la pression atmosphérique. On ferme les robinets et chauffe le tube laboratoire. Le manomètre permet de suivre la marche du phénomène.

La température a une grande influence sur la vitesse de fixation de l'azote comme le montrent les courbes de la figure 1. Les deux expériences sont faites dans les mêmes conditions, sauf la température, en opérant sur 150 mg de siliciure. La branche ascendante des

courbes correspond à la dilatation de l'azote. L'absorption se manifeste vers 1 000°, mais le seuil en varie avec la vitesse de chauffe. Si la température s'élève lentement, le seuil se situe à 980° et la baisse de pression correspondante est très nette.

Dans la première expérience ($t°$ = 1 030°), l'absorption commence lentement à 985°, s'accélère tout d'abord puis continue régulièrement ; mais elle reste très lente. Après 4 heures d'expérience, le gain de poids de la nacelle est de 26,5 mg en partant de 150 mg de siliciure, soit 17,6 p. 100. La deuxième expérience, pour laquelle la température est de 1 200°, montre, au contraire, une vitesse d'absorption très grande. L'absorption commence à 1 010°, se poursuit ensuite très rapidement pour s'arrêter pratiquement après 4 heures. A ce moment, le gain de poids de la nacelle est de 58,2 mg, soit 38,6 p. 100. Si l'on calcule la pente des branches de courbe représentant l'absorption, on obtient les valeurs de la baisse de pression moyenne, soit :

0,2 mm/min à 1 030°

et :

5 mm/min à 1 200°.

La vitesse d'absorption est donc environ 25 fois plus grande à 1 200° qu'à 1 000°.

Ces mesures ont été faites dans des nacelles en biscuit qui, dans ces conditions, ne manifestent aucune attaque ; le siliciure reste en poudre sans se fritter ni adhérer à la nacelle.

Nous avons répété ces expériences dans une nacelle d'alumine, le mode opératoire restant le même. A 1 200°, l'absorption est un peu plus lente, en 4 heures d'expérience le poids de la nacelle augmente de 51,7 mg seulement, soit 34,5 p. 100 environ. La vitesse de réaction reste cependant élevée et du même ordre de grandeur que dans le premier cas.

La nature du produit de fixation de l'azote par le monosiliciure de calcium est discutée. Franck admet la formation quantitative de silicicyanamide SiN_2Ca [2] :

$$SiCa + N_2 \longrightarrow SiN_2Ca, \qquad (4)$$

tandis que Wöhler envisage une réaction beaucoup plus complexe ; la silicicyanamide calcique est accompagnée de silicicyanure de calcium avec mise en liberté partielle de silicium :

$$SiCa + N_2 \longrightarrow Si + SiN_2Ca + Si_2N_2Ca + N_2Ca_3. \qquad (5)$$

La méthode d'analyse, décrite par ce dernier auteur, et aussi utilisée par Franck pour l'étude de l'azotation du disiliciure Si_2Ca, repose sur l'attaque de chacun des constituants du mélange obtenu par un agent liquide approprié.

Le produit pulvérisé est traité par l'eau qui élimine le nitrure de

calcium ; l'acide chlorhydrique 2 N dissout ensuite la silicicyanamide alors que le silicicyanure est attaqué par l'acide fluorhydrique à 40 p. 100 ; le silicium reste.

En chauffant le monosiliciure SiCa à 1 200° sous azote jusqu'à cessation de l'absorption, nous obtenons toujours une poudre grise ; de plus, un léger dépôt brun s'observe dans les parties froides de l'appareil. L'analyse du produit pulvérulent restant dans la nacelle donne les résultats suivants :

N_2Ca_3 : 3-5 p. 100; SiN_2Ca : 30 p. 100; Si_2N_2Ca : 42 p. 100; insol. : Si + Si_3N_4 : 25 p. 100.

Ces chiffres s'accordent avec les résultats obtenus par Wöhler pour l'azotation du disiliciure. Nous n'avons jamais obtenu la formation unique de la silicicyanamide SiN_2Ca indiquée par Franck pour la fixation de l'azote sur le monosiliciure.

Wöhler admet que l'azotation du monosiliciure à 1 000° se fait en réalité par le disiliciure provenant de sa dissociation totale :

$$2SiCa \longrightarrow Si_2Ca + Ca.$$

N'ayant obtenu, à 1 000° et 1 100°, qu'une formation très partielle de disiliciure, nous sommes porté à admettre que la réaction envisagée par Wöhler est, en réalité, équilibrée :

$$2SiCa \overset{(+N_2)}{\rightleftarrows} Si_2Ca + Ca,$$

l'action de l'azote sur le mélange déplace l'équilibre dans le sens direct par consommation du disiliciure. Mais le monosiliciure donne peut-être aussi avec l'azote une réaction analogue à celle qu'il donne avec l'oxygène ; cette réaction a été mise en évidence dans notre laboratoire ([10]) ([11]) :

$$SiCa + 1/2O_2 \longrightarrow Si_2Ca + CaO,$$
$$6SiCa + N_2 \longrightarrow 3Si_2Ca + Ca_3N_2.$$

Nos expériences ne suffisent pas pour choisir absolument entre ces deux possibilités qui interviennent peut-être l'une et l'autre.

La faible teneur de nos produits en nitrure de calcium peut s'expliquer par le départ de ce métal hors de la nacelle comme nitrure de calcium. Le faible sublimat trouvé dans les parties froides du tube laboratoire est en faveur de cette explication. Le nitrure de calcium est en effet sublimable et son point de fusion se situe vers 1 200°.

L'analyse radiocristallographique des produits obtenus par azotation du monosiliciure de calcium donne un spectre riche en raies. Le

---

([11]) A. Chrétien, W. Freundlich et M. Bicbara, *C. R. Acad.*, 1954, **239**, 1045.

silicium et le nitrure de calcium s'y manifestent. Les nombreuses autres raies sont d'une identification difficile. Le spectre de la silicicyanamide et celui du silicicyanure de calcium restent inconnus ; les données de Franck relatives à SiN_2Ca étant très insuffisantes. Il n'est pas possible de tirer actuellement de nos clichés des conclusions sûres.

DEUXIÈME PARTIE

Préparation de la silicidiimide par action de l'ammoniac sur le tétrachlorure de silicium.

La deuxième partie de notre travail comprend la préparation et l'étude de la silicidiimide obtenue par action de l'ammoniac sur le tétrachlorure de silicium. Cette réaction fournit, comme l'ont montré les auteurs antérieurs, des produits différents selon les conditions dans lesquelles elle est effectuée. Ainsi à — 40° deux réactions sont indiquées, l'une par Vigouroux ([5]) :

$$SiCl_4 + 8NH_3 \longrightarrow Si(NH_2)_4 + 4ClNH_4,$$

l'autre par Stock ([7]) :

$$SiCl_4 + 7NH_3 \longrightarrow SiNH(NH_2)_2 + 4ClNH_4,$$

tandis qu'à + 20° Blix admet une troisième réaction :

$$SiCl_4 + 6NH_3 \longrightarrow Si(NH)_2 + 4ClNH_4.$$

De toutes façons, le composé silicié est accompagné d'importantes quantités de chlorure d'ammonium. Le premier corps étant insoluble et indistillable, ce sel doit être séparé par dissolution ou sublimation. L'élimination du chlorure d'ammonium par sublimation sera exposée dans un chapitre ultérieur. Voici la purification de la silicidiimide avec séparation du chlorure d'ammonium par dissolution.

CHAPITRE PREMIER

Élimination du chlorure d'ammonium par l'emploi de solvants.

Notre but étant d'avoir rapidement de la diimide pure, nous avons pensé utiliser la réaction à — 40° de l'ammoniac sur le tétrachlorure de silicium, laver le produit obtenu et le réchauffer ensuite. C'est

pourquoi, au cours de nos expériences, nous n'avons jamais vérifié par l'analyse la nature des produits de la réaction. Nous ne pouvons donc choisir entre les deux formules proposées respectivement par Vigouroux et Stock. Nous avons admis, à la suite de Vigouroux et d'autres ([3]) ([4]) qu'il se formait de la silicitétramide ([12]).

Cette réaction exige cependant d'être conduite à l'abri de l'humidité afin d'éviter l'hydrolyse du produit. Nous avons, dans ce but, construit un appareil permettant d'effectuer successivement la réaction et les lavages, sans avoir à manipuler les corps obtenus.

Appareillage. — Cet appareil (fig. 2) se compose essentiellement d'un tube laboratoire *l* où sont effectués réaction et lavages. Ce tube, d'un diamètre de 4 cm et d'une hauteur de 25 cm environ, est fermé par un rodage portant 4 tubulures ; il communique ainsi d'une part avec un réservoir d'ammoniac *a* de mêmes dimensions et d'autre part avec un ballon C de 250 cm^3 où viennent se déverser les solutions de chlorure d'ammonium filtrées en *b* au fond du tube laboratoire. Le filtre est constitué par un renflement du tube de verre muni de coton de verre. Un tube *f* peut servir de réserve d'ammoniac le cas échéant, le liquide pouvant être soutiré directement par un tube plongeur et envoyé en *l*. Tous ces récipients communiquent avec une conduite d'évacuation de gaz *g* aboutissant à un tube manométrique. L'ammoniac qui se dégage peut d'ailleurs être récupéré comme solution aqueuse ou être dirigé sous une hotte. Une conduite *v* permet de faire le vide dans tout l'ensemble, tandis que le tube *n* permet une arrivée d'azote pur et sec.

L'ampoule *d* permet d'introduire, dans le tube laboratoire, des solvants autres que l'ammoniac, et le dispositif *s*, le tétrachlorure de silicium.

Mode opératoire. — L'appareil ayant été séché, on soutire directement l'ammoniac, d'une bouteille commerciale, dans le tube *a* où l'on a placé auparavant quelques grammes de sodium. Les gaz s'échappent par *r* tandis que l'on maintient fermés r_1, r_2 et r_3. L'ammoniac séché ainsi sur sodium peut être distillé dans le tube *l* qu'entoure un bain d'alcool maintenu à — 45° par un cryostat. Il importe de condenser suffisamment d'ammoniac pour submerger l'orifice inférieur du filtre *b*, sinon on risque le colmatage de celui-ci au moment de l'introduction du tétrachlorure de silicium qui a lieu ensuite. Cependant, même à — 45°, la réaction avec l'ammoniac liquide est encore violente et son exothermicité entraîne une vaporisation brusque d'ammoniac. Outre la formation d'abondantes fumées blanches, il y a projection

([12]) Depuis la fin de notre travail, M. Billy a montré (*C. R. Acad.*, 1956, **242**, 137) que la silicidiimide se formait seule, quelle que soit la température.

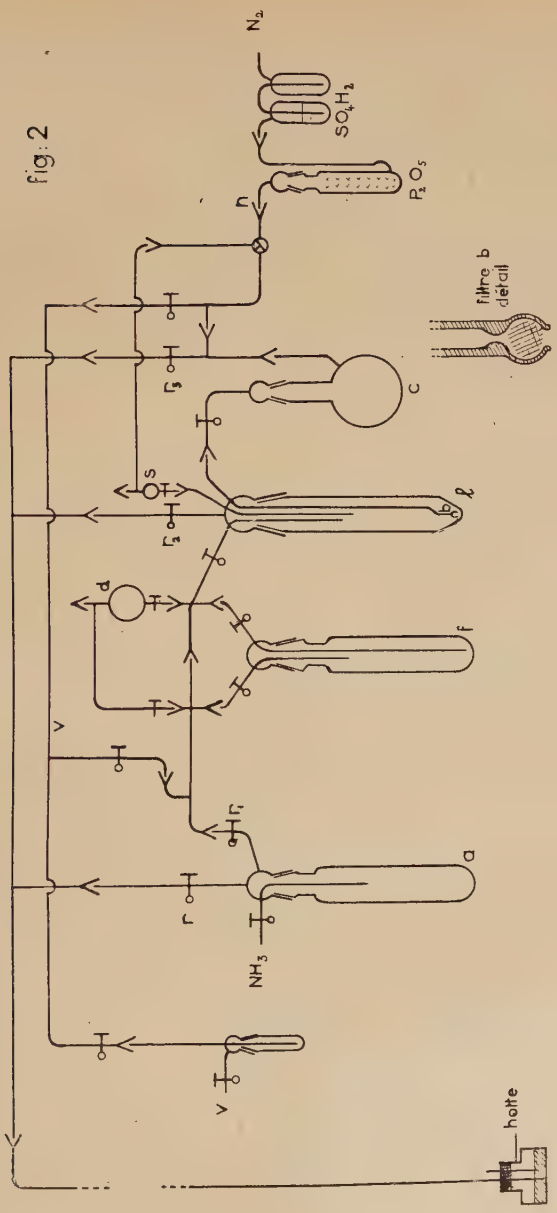


fig: 2
N_2
SO_4H_2
P_2O_5
n
filtre b détail
c
r_3
s
r_4
d
f
v
r_1
a
r
NH_3
v
boîte

des produits de réaction sur les parois supérieures du tube ou dans les canalisations. Pour obvier à ces inconvénients, on peut soit ajouter le chlorure de silicium par très petites fractions pour réduire l'effet thermique, soit utiliser la méthode suivante :

L'ammoniac condensé à — 45° est ensuite solidifié en l'entourant d'azote liquide, puis on introduit en *s* le chlorure de silicium contenu dans une ampoule et le fait écouler lentement en *l*. La réaction est moins violente car elle n'est que partielle, les deux réactifs en contact se trouvent solidifiés. On évite ainsi les projections, sinon les fumées dues à la réaction entre les vapeurs des deux réactifs. On retire l'azote liquide et laisse le tube se réchauffer lentement jusqu'à la température du cryostat. La réaction se continue alors jusqu'à devenir complète tandis que l'on condense de nouveau de l'ammoniac de façon à en baigner finalement les produits obtenus. On doit craindre cependant, si le réchauffement est trop rapide, que la réaction ne reprenne son caractère brutal.

Le produit ainsi obtenu doit être séparé du chlorure d'ammonium qui l'accompagne. On introduit alors en *l* le solvant et la solution, filtrée en *b*, est refoulée en C par un courant d'azote. En fin d'opération, après un nombre de lavages suffisant, on élimine complètement le solvant et laisse le produit obtenu se réchauffer dans le cas où l'on a opéré avec l'ammoniac liquide.

Nous avons pensé éviter l'emploi de ce dernier en utilisant des solvants organiques anhydres dans lesquels la solubilité du chlorure d'ammonium est plus grande. C'est dans ce but que nous avons utilisé une amine.

Lavage à l'éthanolamine. — Nous avons utilisé la monoéthanolamine préalablement déshydratée et distillée sur baryte.

La solubilité du chlorure d'ammonium dans ce liquide a été déterminée à 20° par la méthode en usage au laboratoire : agitation d'un excès de sel avec la solution jusqu'à obtention de l'équilibre puis prélèvement d'un échantillon de poids connu avec une pipette spéciale et dosage du chlore dans cet échantillon, par gravimétrie. On trouve ainsi une solubilité de 75 g de chlorure d'ammonium pour 100 g de solution à 20°. La solution saturée est très visqueuse.

La première partie de la préparation, réaction de l'ammoniac sur le chlorure de silicium, est identique à celle déjà décrite ci-dessus. Le produit d'ammonolyse du chlorure de silicium étant obtenu, on laisse l'appareil se réchauffer au-dessus de la température d'ébullition de l'ammoniac. Pour un produit préparé à partir de 2 g de $SiCl_4$, on introduit alors 30 g d'éthanolamine par l'ampoule *d* (fig. 2 et 3). Il se produit un violent dégagement de gaz dû à la vaporisation de l'ammoniac subsistant dans le produit. On peut ensuite laisser le tube se réchauffer lentement à 20°. Le dégagement d'ammoniac varie

beaucoup d'ailleurs, au début de l'expérience tout au moins, avec le réchauffement ; très faible à — 20°, il devient tumultueux dès que l'on réchauffe la solution au-dessus de 0°. Ceci s'explique en partie par la diminution de la solubilité du gaz dans l'amine. Cependant, la vaporisation ne paraît pas seule en cause car on observe également une attaque du produit d'ammonolyse et l'on aboutit finalement à un liquide sirupeux, présentant un léger trouble blanc, dans lequel semble s'être dissoute la totalité du produit solide.

La vitesse de dissolution varie beaucoup avec la température, il faut attendre une trentaine d'heures environ à 15° alors que 3 ou 4 heures suffisent, si l'on chauffe vers 45°-50°, pour obtenir une dissolution complète dans 50 *g* d'éthanolamine, des produits d'ammonolyse de 2 g de $SiCl_4$.

Le liquide obtenu, très visqueux, filtre assez mal. Pour opérer plus facilement, nous avons dû chauffer parfois vers 60° sans observer autre chose qu'un dégagement d'ammoniac dissous. On obtient un filtrat limpide, incolore et il reste sur le filtre un résidu infime hors de proportion avec la silicidiimide qui s'est formée.

La solution ainsi obtenue est stable à l'air sec, mais à l'air humide il se forme en une journée un précipité gélatineux qui se dépose ensuite lentement. Ce précipité a d'abord l'apparence d'une gelée transparente, dont les grumeaux, visibles seulement par agitation, se substituent au liquide initial.

Avec l'eau on obtient une réaction analogue ; une goutte d'eau ajoutée à 1 cm^3 de solution provoque l'apparition immédiate d'un louche, puis d'un précipité blanc. On observe ensuite une prise en masse. Une solution d'acide chlorhydrique a les mêmes effets. On observe toujours la formation d'un précipité sous forme d'un trouble floculant ensuite : c'est de la silice.

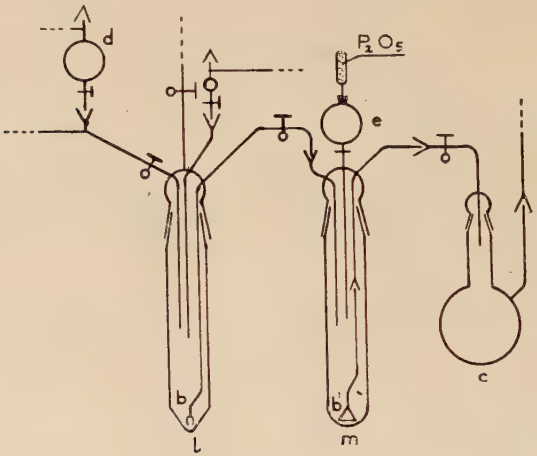
L'éthanolamine fait donc passer le silicium en solution. Trost ([13]) et Breederveld ([14]) ont étudié l'action directe des amines sur le tétrachlorure de silicium. Ils obtiennent des alcoylaminochlorosilanes. On peut aussi utiliser la pipéridine comme substituant. Les composés obtenus sont facilement distillables en opérant sous pression réduite. C'est donc par distillation que nous avons essayé de séparer un produit défini de la solution.

Cette opération est effectuée en chauffant au bain d'eau, sous pression réduite, avec une protection adéquate contre la vapeur d'eau. La distillation est pénible ; il passe un peu d'éthanolamine vers 75° et rien d'autre ; au refroidissement, le liquide qui a jauni au cours de la chauffe se prend en une masse qui présente avec l'eau ou les solutions chlorhydriques les mêmes réactions que le liquide initial.

([13]) W. R. Trost, *Canad. J. chem.*, 1951, **29**, 877 et 1952, **30**, 835.
([14]) H. Breederveld et H. I. Waterman, *Research*, 1952, **5**, 537.

Ce produit chauffé dans une nacelle sous courant d'azote sec et exempt d'oxygène, reste inchangé jusqu'à 80° puis se ramollit vers 100°. Entre 200° et 300°, une très petite quantité d'éthanolamine distille encore, puis le produit commence à charbonner tandis que distille un liquide épais, brun, d'odeur repoussante. A 600° la nacelle contient un résidu noir, brillant, léger, analogue à du charbon de sucre. Par calcination à l'air libre on a finalement un résidu de silice. Il semble que la distillation n'aboutit qu'à un craquage des produits, sans apporter des résultats positifs.

fig. 3



Nous avons essayé alors d'isoler les produits siliciés par reprécipitation en utilisant les solvants de l'éthanolamine.

— *Le benzène :* Il dissout faiblement l'éthanolamine. Son action s'est avérée négative. En ajoutant 7 à 8 volumes de benzène à 1 volume de solution aminée, on observe la formation de deux couches mais aucune trace de précipitation. Au bout de quelques jours, on constate seulement une augmentation importante de la viscosité de la couche inférieure aminée. Cette action serait assez semblable à celle qu'a eue la distillation, on aboutit par élimination d'une partie de l'amine en excès à une prise en masse.

— *Le chloroforme :* Son addition dans la solution provoque l'apparition d'un trouble qui se résout ensuite en gros flocons. Pour pouvoir filtrer et recueillir ce précipité nous avons modifié comme suit (fig. 3) l'appareil précédemment décrit (fig. 2).

Entre le tube laboratoire et le ballon C, est intercalé un tube *m*, identique à *l*, fermé par un rodage portant trois tubulures : la première communique avec *l* et porte le filtre *b*, la deuxième porte un filtre *b'*, amovible, en verre fritté de porosité 2 et aboutit au ballon C, la troisième porte une ampoule à brome *e* pour l'introduction du chloroforme.

La solution résultant de l'addition de 30 g d'éthanolamine au produit d'ammonolyse de 2 g de $SiCl_4$, étant obtenue en *l*, on la refoule par un courant d'azote, à travers *b* jusqu'en *m*. On ajoute alors par *e* 100 g de chloroforme. Il se produit immédiatement un trouble abondant, qui, en quelques minutes, se transforme en un précipité floconneux. On filtre alors de la même façon la solution chloroformique que l'on reçoit en C. Le précipité restant sur la pastille de verre fritté ne doit pas être essoré à fond, car il se prend en masse et devient difficile à laver. On peut récupérer la solution-mère et replacer ensuite le ballon C pour recevoir le chloroforme de lavage. Après 5 ou 6 lavages le précipité est séché sous vide.

La solution chloroformique récupérée en C se trouble de nouveau par addition de chloroforme. Si l'addition est lente, le trouble peut se redissoudre pour persister ensuite quand l'addition de réactif est suffisante. Nous avons vérifié que l'on obtenait un phénomène en tous points semblable si l'on précipite, par $CHCl_3$, une solution de chlorure d'ammonium dans l'éthanolamine. Il s'agit en fait d'une démixion et les gouttelettes produites se rassemblent à la surface.

Si l'on chauffe dans un ballon cette couche supérieure on observe une distillation de chloroforme à 60°, accompagnée d'une très forte odeur ammoniacale, puis un faible départ d'éthanolamine à 166°. Le résidu se prend en une masse cireuse qui par calcination laisse un résidu de silice et donne avec l'acide sulfurique concentré un violent dégagement de gaz chlorhydrique. Cette couche rassemble donc une grande partie du chlorure d'ammonium.

La couche inférieure donne par chauffage une nouvelle démixion avec séparation d'un liquide analogue à celui que nous venons d'étudier, tandis que le reste fournit un distillat constitué presque en totalité de chloroforme et un résidu contenant du silicium mais qui ne dégage pas de gaz chlorhydrique par action de l'acide sulfurique 98 p. 100.

Le précipité restant sur le filtre dans le tube *m* est un solide blanc ressemblant à la silicidiimide, mais dont la nature un peu plastique ne permet pas une facile pulvérisation.

La détermination du silicium et du chlore selon les méthodes de Brecderveld ([14]) et du carbone dans un appareil Guillemot-Hermann donne :

$$Si = 12 \text{ p. } 100 ; \quad Cl = 17 \text{ p. } 100 ; \quad C = 6 \text{ p. } 100.$$

Ces chiffres, et en particulier la teneur en carbone extrêmement faible, nous font penser que nous n'avons pas obtenu un produit analogue aux alcoylsilanes signalés ([13]) ([14]). Il est d'ailleurs possible que ces déterminations soient faussées par la présence de chlorure d'ammonium qui aurait pu être entraîné en même temps lors de la reprécipitation. L'analyse aux rayons X ne fournit aucune raie caractéristique ; le précipité est donc constitué par un corps amorphe. La teneur très faible en carbone nous fait douter de la possibilité d'une réaction. Il n'y aurait alors qu'une dissolution dans ces conditions particulières, suivie d'une précipitation fractionnée.

Il était important de savoir si l'action de l'éthanolamine est liée à la présence de la fonction NH_2 ou si l'oxhydrile intervient. L'alcool absolu ne donne pas de phénomènes analogues et son action se limite seulement à la dissolution du chlorure d'ammonium.

La butylamine utilisée dans les mêmes conditions ne dissout pas totalement les produits d'ammonolyse. La solution aminée additionnée d'éther donne un très léger précipité, parfaitement cristallisé, constitué de chlorure d'ammonium, et l'eau ne précipite pas de silice. Cette action semble donc le fait de l'éthanolamine. Cependant, même celle-ci n'agit que dans des conditions bien déterminées.

En effet, dans une expérience, nous avons éliminé le chlorure d'ammonium par lavage à l'ammoniac liquide, puis après évaporation de ce dernier, nous avons ajouté l'éthanolamine sur le solide ; un très faible dégagement gazeux s'observe alors et le produit reste en suspension dans l'amine sans se dissoudre. Après filtration, la solution ne donne aucun précipité par action de l'eau ou d'une solution chlorhydrique. Il n'y a donc pas de silicium précipitable comme dans le premier cas.

Nous avons tenté également de faire réagir diverses amines sur un produit exempt de $ClNH_4$. Ce corps, conservé à — 20° à l'abri de l'humidité, est transvasé dans des tubes secs et additionné immédiatement d'amine. Aucun phénomène n'a été observé ni à froid ni à chaud avec la diéthylamine, la pyridine et la diméthylaniline.

Pour le moment, nous ne pouvons donc rien affirmer quant au mécanisme des phénomènes observés, ni quant à la formule des corps obtenus.

Lavage à l'ammoniac. — L'utilisation de l'éthanolamine n'ayant pas donné satisfaction, nous avons utilisé l'ammoniac liquide pour purifier la silicidiimide. L'opération est assez commode quoique longue. Il faut laver une quinzaine de fois le produit brut pour obtenir un corps exempt de chlore. En opérant sur 1 g de chlorure de silicium, il reste en effet, après 5 lavages avec 50 cm^3 d'ammoniac liquide, 1,2 p. 100 de chlore dans le produit.

L'analyse du produit pur donne un rapport atomique Si/N = 1/2

correspondant à la formule SiN_2H_2. La silicidiimide est une poudre blanche très fine, très légère, facilement hydrolysable par l'eau.

Nous avons essayé de caractériser ce corps en établissant son spectre de rayons X avec la raie K du cuivre et le montage Seeman-Bohlin. Les clichés obtenus présentent une raie plus ou moins floue correspondant à $d = 2{,}56$ qu'il n'est pas possible d'attribuer avec certitude à la silicidiimide. Il semble que ce produit soit complètement amorphe et nous n'avons jamais trouvé sur nos clichés les raies que signalent Takeko Yoshida et Toshio Inouye ([15]), à l'exception de celles du chlorure d'ammonium.

La méthode utilisant NH_3 comme solvant de purification nous a permis d'obtenir un corps parfaitement exempt de chlore et de formule SiN_2H_2. Cependant, l'élimination du chlorure d'ammonium par l'ammoniac liquide, bien qu'elle soit une méthode sûre et efficace, nécessite un appareillage étanche, relativement compliqué et par là même, source quelquefois d'erreurs de manipulation. Cette préparation a de plus le défaut d'être longue, d'une part à cause du temps nécessaire à la condensation du solvant, et d'autre part à cause des nombreux lavages qu'elle nécessite pour obtenir un produit pur. C'est pourquoi dans le but de préparer plus rapidement la silicidiimide nous avons tenté de la purifier par chauffage.

CHAPITRE II

Essai d'élimination du clorhure d'ammonium par sublimation. Mise en évidence de la dinitrodisilylamine Si_2N_3H.

La méthode de purification de la silicidiimide qui consiste à sublimer le chlorure d'ammonium avait déjà été utilisée par Schutzenberger ([8]), puis par Blix ([6]), car il a été admis que la silicidiimide pure est stable sous vide jusqu'à 900° (Blix). La sublimation semble facile ; en effet, la tension de vapeur du chlorure d'ammonium atteint 1 atmosphère à 335°, mais elle est déjà suffisante à 200° pour que l'on ait une élimination sensible comme le prouvent nos essais à la thermobalance (26 mg $ClNH_4$; vitesse de chauffe 150°/h). L'on voit que la sublimation commence pratiquement vers 150°-170° et se trouve achevée, dans ces conditions, vers 290°. Bien que l'élimination dans un mélange soit plus difficile que la sublimation du corps pur, il nous a semblé que la purification de nos produits devait être facile. Dans ce but, nous avons soumis le produit brut de la

---

([15]) Takeko Yoshida et Toshio Inouye, *Nat. Sci. Report Ochanomizu University*, Jap., 1951, **1**, 57.

réaction à 20° entre l'ammoniac et le chlorure de silicium, à un chauffage accompagné d'un balayage de gaz inerte destiné à éliminer les vapeurs fournies.

Appareillage. — Toutes les opérations, réaction et purification, se font dans un même appareil (fig. 4). Ce montage comporte essentiellement un tube laboratoire A en verre Pyrex de 50 cm de long et de 3 cm de diamètre. Ce tube porte à ses extrémités des rodages le reliant d'une part au ballon B, d'autre part aux tubes d'arrivée des gaz. C'est dans ce tube que se condensent les produits de la réaction. Le tétrachlorure de silicium introduit dans le barboteur *a* et entraîné par de l'azote pur et sec pénètre dans le tube laboratoire par l'espace compris entre la paroi et le capillaire *b*. C'est par ce dernier, dont l'extrémité se trouve à quelques centimètres à l'intérieur du tube A, qu'arrive l'ammoniac purifié par passage sur de la soude en pastilles et du sodium. Le tube laboratoire est chauffé par un four constitué par un fil de nichrome enroulé sur un tube de Pyrex placé lui-même dans un autre tube en Pyrex, l'espace compris entre les deux parois étant de 3 mm environ. Ce four a l'avantage de permettre une observation facile, en cours d'expérience, des phénomènes se produisant en A. Le ballon B recueille le chlorure d'ammonium condensé à la sortie du four tandis que le gaz de balayage est évacué vers une hotte. En C, un jeu de robinets permet d'intervertir l'arrivée des gaz à l'entrée du tube A de telle sorte que le gaz de balayage pénètre toujours par l'espace compris entre ce tube et le capillaire de façon à assurer un entraînement complet des vapeurs de chlorure d'ammonium. La température est repérée au moyen d'un couple chromel-alumel introduit dans le four et maintenu en contact avec la paroi du tube laboratoire.

Mode opératoire. — On sèche d'abord l'appareil soigneusement en chauffant le tube A et le laissant refroidir sous un courant de gaz sec. Il n'y a ainsi aucune rentrée d'humidité. On enlève ensuite le four de façon à pouvoir refroidir le tube laboratoire, si besoin est, pendant la réaction. On introduit alors en *a* le contenu d'une ampoule tarée de chlorure de silicium qui est pesée à nouveau après vidange, et on règle les débits d'azote et d'ammoniac de façon à ce qu'il y ait toujours un excès de ce dernier en A pour avoir une ammonolyse complète, et que les produits condensés, très légers, ne soient pas entraînés par le courant gazeux mais se déposent dans le tube A. Les débits utilisés étaient sensiblement identiques pour les deux gaz, de l'ordre de 20 cm^3/minute, pendant la durée de la réaction. Pendant ce temps, on refroidit, par un courant d'eau, la partie du tube où ont lieu les mélanges et la réaction entre les deux gaz, sinon on observe une élévation notable de la température du tube. On ne peut d'ailleurs éviter l'échauffement des masses gazeuses à l'intérieur, étant donné le

diamètre du tube et c'est pourquoi il est nécessaire d'opérer avec de faibles débits ; les calories dégagées en faible quantité peuvent être éliminées plus facilement. Quand la réaction est terminée, on adapte le four, et l'on règle le débit du gaz servant au balayage tandis que l'on arrête l'autre. Ceci est particulièrement important dans le cas d'un balayage à l'azote ; l'ammoniac doit être alors complètement arrêté. Dans le cas inverse, l'importance est beaucoup moindre, comme nous le verrons. On chauffe alors rapidement le tube A jusqu'à la température choisie pour l'expérience qui était généralement 500°.

Le chauffage rapide est rendu possible par la faible inertie thermique du four ; les températures sont en général atteintes en moins de 5 minutes et les temps sont comptés à partir du moment où se produit la sublimation du chlorure. L'écart entre le temps zéro et le moment où la température atteint la valeur choisie est de 1 à 2 minutes. Les expériences ne durant jamais moins de 1 heure (2 heures dans la plupart des cas), nous considérons comme négligeable l'erreur introduite de ce fait dans la mesure du degré de purification.

Les produits obtenus sont ensuite transvasés en récipients secs et conservés au dessiccateur sur P_2O_5. L'analyse est faite après hydrolyse dans l'acide nitrique dilué ; comme nous ne désirons étudier que l'élimination du chlorure d'ammonium, seul le chlore était dosé et exprimé en pourcentage du produit final.

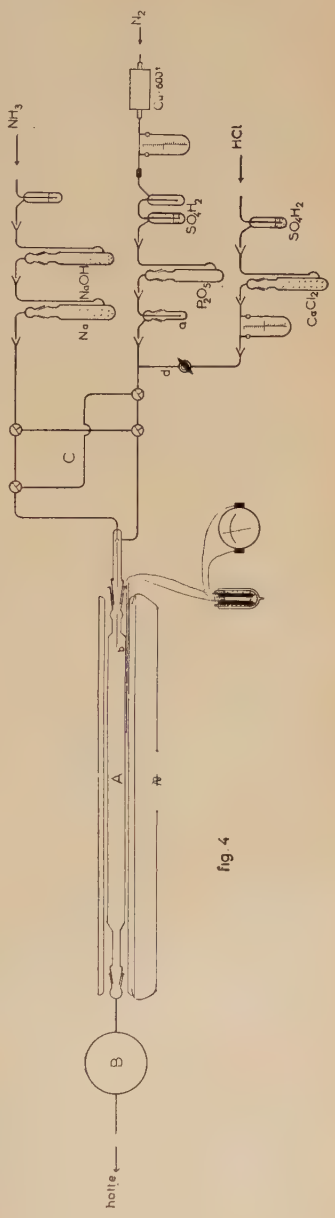


fig. 4

Résultats. — Le produit formé avec production d'abondantes

fumées blanches par action de l'ammoniac sur le tétrachlorure de silicium à 20° est bien un mélange de silicidiimide et de chlorure d'ammonium comme l'indiquent Blix (6) et Takeko Yoshida (15). Nous l'avons vérifié par les diagrammes de poudre aux rayons X qui présentent toutes les raies du chlorure d'ammonium, la silicidiimide ne donnant elle-même aucune raie. Le mélange est formé de 1 molécule de silicidiimide pour 4 de chlorure d'ammonium. Voici en effet l'analyse d'un échantillon brut prélevé après réaction et soigneusement broyé.

Tableau V

	P. 100 trouvé	P. 100 calc. pour $SiN_2H_2 + 4ClNH_4$
Si	10,6	10,3
N.	30,8-31,4	31
Cl	51,6-52,2	52
H (par différence)	4,8-7,7	6,6

Nous pensions que la purification serait aisée, en nous basant sur l'indication de Blix, selon laquelle SiN_2H_2 est stable jusqu'à 900°.

En fait, nous devions nous apercevoir au cours de nos manipulations que nous n'obtenions pas la silicidiimide, mais de la dinitrilodisilylamine Si_2N_3H bien que toutes nos expériences aient été réalisées à des températures inférieures ou égales à 550°.

Lors de la chauffe des produits d'ammonolyse, si l'on utilise l'ammoniac comme gaz de balayage, on n'observe rien jusqu'à 250° environ, température à laquelle commence la sublimation massive du chlorure d'ammonium. Mais si l'on opère avec l'azote, les gaz, inodores au début de la chauffe, après la purge de l'appareil, contiennent, à partir de 80°, une forte proportion d'ammoniac. Ce dégagement était masqué dans nos premières expériences qui effectuaient le balayage par un courant d'ammoniac. Il se ralentit ensuite, puis la sublimation se produit vers 250°. Nous pensions que ce dégagement d'ammoniac observé vers 80°-100° pouvait être dû au départ des gaz occlus. On ne voit pas bien cependant pourquoi le chauffage n'aurait pas provoqué ce départ dès le début.

En fait le dégagement observé semble correspondre à la réaction :

$$2SiN_2H_2 \longrightarrow Si_2N_3H + NH_3,$$

comme le prouvent les expériences suivantes.

Il est en effet possible d'opérer de telle sorte que l'on obtienne la décomposition de la diimide avant toute élimination du chlorure

d'ammonium. Il suffit de rester à une température telle que la tension de vapeur de ce dernier soit faible, mais qui permette à la décomposition de SiN_2H_2 de se produire, c'est-à-dire en dessous de 150°. Nous avons choisi 100° et avons chauffé à cette température pendant 24 heures sous courant d'azote pur et sec, les produits résultant de l'ammonolyse, dans les conditions précédemment décrites, de 0,7 g de $SiCl_4$. L'on n'observe pas d'élimination notable de chlorure d'ammonium et le mélange obtenu a, après broyage, fourni les résultats d'analyse suivants que nous comparons aux valeurs calculées pour le mélange initial et pour le mélange résultant d'une décomposition possible :

$$2(SiN_2H_2 + 4ClNH_4) \longrightarrow Si_2N_3H + 8ClNH_4 + NH_3.$$

Tableau VI

	P. 100 calc. pour SiN_2H_2, $4ClNH_4$	Trouvé à 100°	P. 100 calc. pour Si_2N_3H, $8ClNH_4$
Si. . . .	10,3	10	10,6
N. . . .	31	29,5	29,2
Cl. . . .	52	53,5	53,8

Les valeurs trouvées sont plus proches de celles correspondant à un produit décomposé, et la différence est encore davantage mise en évidence si l'on compare ces chiffres avec ceux que nous avons obtenus pour l'analyse du produit brut obtenu à 20° (tableau V).

La concordance entre les valeurs trouvées et calculées indique de plus que la vaporisation du chlorure d'ammonium est négligeable à cette température. Par ailleurs, le produit purifié de tout son chlorure d'ammonium par chauffage à 500° donne les résultats d'analyse suivants :

Tableau VII

	Grammes p. 100	
	Trouvé	Calculé pour Si_2N_3H
Si	56,2	56,5
N	42,1	42,4
Cl	Traces	0
H (par différence) . .	1,7	1,1

Les valeurs obtenues correspondent bien à la formule Si_2N_3H.

Pour recouper ces données nous avons de plus réalisé quelques expériences avec la silicidiimide obtenue à basse température dans l'ammoniac liquide et réchauffée à + 20°. Nous avons effectué des thermolyses selon deux techniques différentes :

1) On utilise le tube laboratoire ayant servi à la préparation (fig. 2). Le tube porte-filtre *b* est alors connecté non plus au ballon C, mais à un barboteur dans lequel l'ammoniac, entraîné par un courant d'azote, est recueilli et dosé au fur et à mesure qu'il y arrive.

Le produit, qui avait été débarrassé de la majeure partie de son chlorure d'ammonium, est dégazé en le maintenant pendant 6 heures à une température voisine de — 33° sous le vide d'une pompe à palettes. Le chauffage est assuré par un bain de glycol chauffé électriquement dont la température est contrôlée par un régulateur à mercure. Le réchauffement se fait par étapes, la température finale pour chaque étape étant maintenue jusqu'à ce que le dégagement d'ammoniac devienne extrêmement lent. On opère alors un nouveau réchauffement.

Voici les résultats obtenus :

Tableau VIII

Intervalle de température	Durée	Cm^3 SO_4H_2 N/5
— 20 — 10	10 heures	1,2
— 10 — 3	10 »	1,5
— 3 + 1	7 »	0,1
+ 1 + 10	22 »	1,4
+ 10 + 100	16 »	9,6 (*a*)
+ 100 + 130	11 »	0,9

(*a*) La presque totalité de l'ammoniac correspondant s'est dégagée entre 80° et 100°.

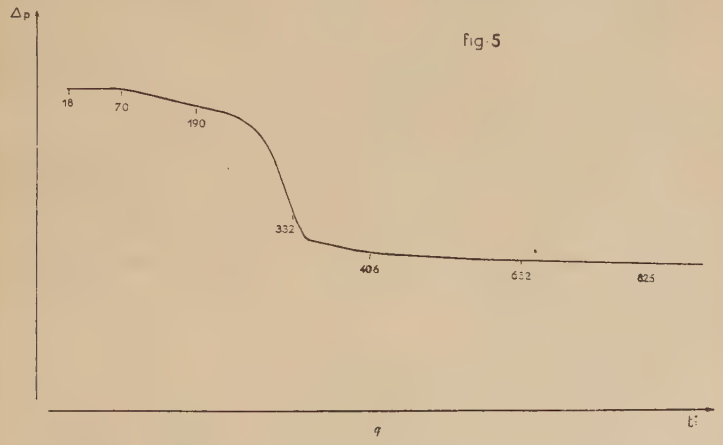
Ce tableau montre que la décomposition à 0° de l'amidure $Si(NH_2)_4$ n'est pas décelée et qu'un dégagement important d'ammoniac a lieu entre + 10° et + 100°, plus précisément entre 80° et 100°. Nous avons observé dans ce dernier intervalle une vitesse de dégagement correspondant à la neutralisation de 2 cm^3 d'acide sulfurique N/5 en 40 minutes alors que dans les autres domaines la neutralisation d'un seul centimètre cube exige plusieurs heures.

Si au lieu d'un chauffage par paliers on utilise une montée régulière de la température, on observe un dégagement régulier très

faible qui s'accélère à partir de 80°. Nous ne pensons pas qu'une désorption d'ammoniac occlus puisse expliquer ces phénomènes.

2) *Thermolyse suivie par la perte de poids.* — On introduit dans l'appareil sec le produit conservé dans un dessiccateur et on le maintient sous un courant d'azote ou d'ammoniac sec qui empêche les rentrées d'humidité. Ces expériences ont été réalisées avec des produits contenant plus ou moins de chlorure d'ammonium dont on observe par ailleurs le départ massif entre 200° et 300° (fig. 5).

Une perte de poids commence vers 70° et se termine à une température variant entre 250° et 400° selon la masse du produit mis en jeu et la vitesse de chauffe qui est selon les cas de 150° ou



de 300°/heure. Au-dessus de 400°, on n'observe plus aucune variation de poids jusqu'à 1 050°. La perte de poids enregistrée, déduction faite du chlorure d'ammonium, correspond sensiblement à la perte d'ammoniac qu'entraîne la réaction :

$$2SiN_2H_2 \longrightarrow Si_2N_3H + NH_3.$$

Ces expériences, d'ailleurs, n'avaient qu'un but de vérification des résultats obtenus. Il s'agissait de voir si ces méthodes mettaient en évidence une perte de matière vers 80° en utilisant un produit identique mais préparé selon une méthode différente. Les faibles quantités de produits utilisés et une légère hydrolyse que nous n'avons pas toujours pu éviter, notamment avec la thermobalance, ne nous auraient pas permis de décider si nous avions bien affaire à une décomposition.

CHAPITRE III

Purification de la dinitrilodisilylamine par sublimation du chlorure d'ammonium.

Toutes nos expériences concordent pour fixer entre 80° et 100° la température de décomposition de la silicidiimide en dinitrilodisilylamine avec nos conditions opératoires ; c'est donc sur ce dernier corps que nous avons entrepris l'étude de l'élimination du chlorure d'ammonium par sublimation. Le degré de purification est exprimé par le titre en chlore résiduel dans le produit final.

Désireux de préciser quelles sont les meilleures conditions de cette élimination afin de pouvoir donner éventuellement une méthode de préparation de la dinitrilodisilylamine, nous avons étudié systématiquement l'influence que peuvent avoir sur cette purification divers facteurs dont l'action avait été détectée par quelques expériences préliminaires.

Nous avons constaté, en effet, que pour une même température, la teneur en chlore résiduel varie avec la durée de chauffage et la nature du gaz de balayage et elle varie avec la température pour une même durée de chauffe.

Les facteurs suivants sont donc examinés :

Durée de chauffe. Température. Débit du gaz de balayage. Masse de produit mise en jeu. Nature des gaz de balayage.

Les résultats obtenus ne sauraient d'ailleurs avoir une valeur absolue. Ils n'ont de valeur que comparés entre eux, les manipulations ayant toujours été réalisées de la même façon dans le même appareil. Il est probable, par exemple, que les dimensions de celui-ci doivent avoir une influence.

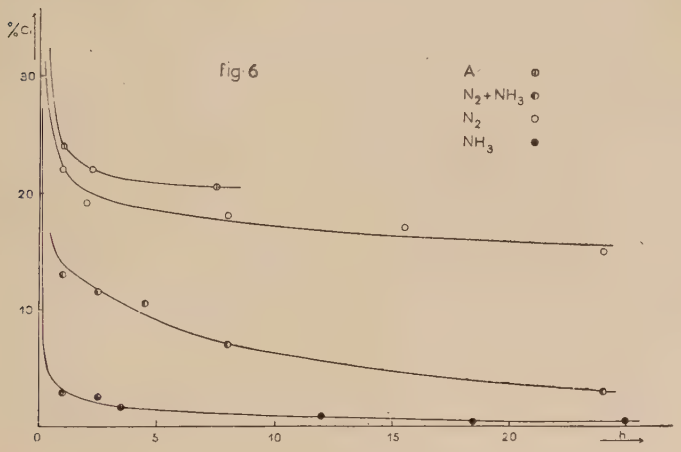
Choix des conditions-types de l'expérience. — Avant de faire varier les différents facteurs de cette étude, il importait de fixer pour chacun d'eux, la valeur-type à partir de laquelle il serait possible de l'étudier. Nous avons donc été amenés à définir les conditions-types de cette étude, valables pour chaque gaz de balayage.

Nous avons choisi la température de 500° qui est notablement supérieure à celle où le chlorure d'ammonium a une tension de 1 atmosphère. Elle devait par conséquent permettre une élimination facile de ce dernier. Le débit de gaz fixé à 200 cm^3 par minute a été choisi de façon à assurer un excellent balayage du tube laboratoire. La masse du produit utilisé correspond à l'ammonolyse de 1 g de chlorure de silicium. Ces conditions nous ont permis d'étudier l'influence de la

durée de chauffe, que nous verrons ci-après et c'est d'après les résultats de cette première étude que nous avons choisi la durée de chauffe-type fixée à 2 heures. Cette durée permet en effet d'abaisser suffisamment la teneur en chlore résiduel sans avoir à poursuivre trop longtemps chaque expérience.

Ces conditions-types (500°, 2 heures, 200 cm^3/min, 1 g $SiCl_4$) correspondent aux points des courbes entourés d'un carré (fig. 6, 7, 8, 9). On a ainsi un recoupement précieux entre les valeurs trouvées pour chaque série d'expériences.

Influence de la durée de chauffe. — L'élimination du chlorure d'ammonium se fait en deux temps ; une sublimation massive tout



d'abord, qui se traduit par l'apparition d'abondantes fumées dans la boule de condensation B. Une grande partie de ce chlorure se vaporise alors, puis peu à peu le phénomène se ralentit.

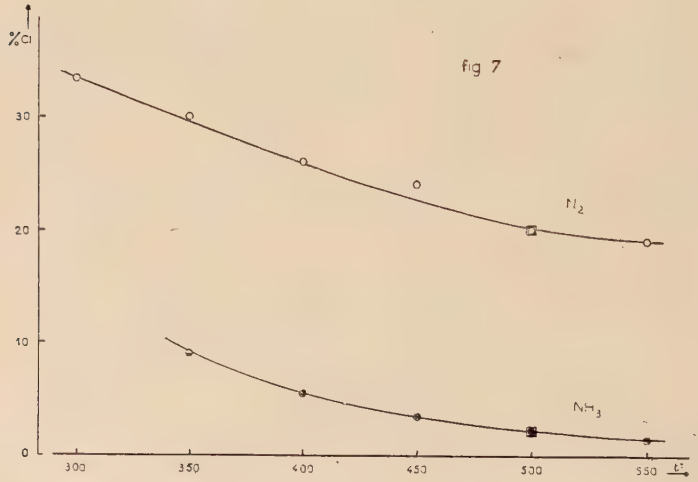
La deuxième phase commence alors : la sublimation se continue lentement et d'une façon invisible. Le mélange des deux solides étudiés étant très intime, nous supposons qu'au centre des grains de matière, la vapeur de chlorure doit d'abord diffuser jusqu'à la surface avant de pouvoir être éliminée. La diffusion pourrait expliquer la lenteur de l'élimination dans cette deuxième phase.

Ces allures différentes du phénomène se traduisent dans les résultats consignés dans la figure 6. La courbe a deux branches qui correspondent respectivement aux deux phases de la vaporisation. On a d'abord une chute brusque du taux de chlore qui passe de 53 p. 100 à 5 ou 20 p. 100 selon le gaz de balayage utilisé. La pente diminue

alors très vite et la courbe tend à devenir parallèle à l'axe des abscisses. Le degré de pureté n'augmente plus alors que très lentement.

Ce sont ces résultats qui nous ont amenés à choisir pour durée-type 2 heures. Cela correspond à la limite mutuelle des deux branches de courbes. L'abaissement du taux de chlore est déjà très grand, et nous ne sommes plus sur la partie descendante de la courbe suivant laquelle le taux varie très vite en fonction du temps. L'on peut dès lors avoir une indication sur la possibilité d'obtenir un produit pur. Par ailleurs, on ne se trouve pas encore dans la zone d'élimination lente où de grosses variations dans la durée de chauffe n'ont que peu d'influence sur la pureté du produit.

Influence de la température (fig. 7). — L'élimination du chlorure d'ammonium varie lentement ici en fonction de la température. La



représentation graphique montre que dans le cas du balayage avec l'azote, entre 300° et 550°, l'élimination du $ClNH_4$ est presque proportionnelle à la température de chauffe.

Influence du débit gazeux de balayage (fig. 8). — On a ici aussi une variation régulière de la teneur en chlore. Si le débit du gaz tend vers zéro on observe encore une purification notable due à la sublimation simple sans entraînement. Par contre, pour les grands débits de l'ordre de 600 cm^3/min, une anomalie apparaît : augmentation du taux de chlore par rapport à ce qu'il est pour un débit de 400 cm^3/min. Nous attribuons ce phénomène à ce que pour une vitesse de passage des gaz aussi élevée, et malgré les précautions que

nous avons prises pour le chauffage des tubes bien avant l'entrée du tube A, les gaz n'ont pas le temps d'atteindre leur équilibre thermique entre le moment où ils entrent dans la partie chauffée et celui où

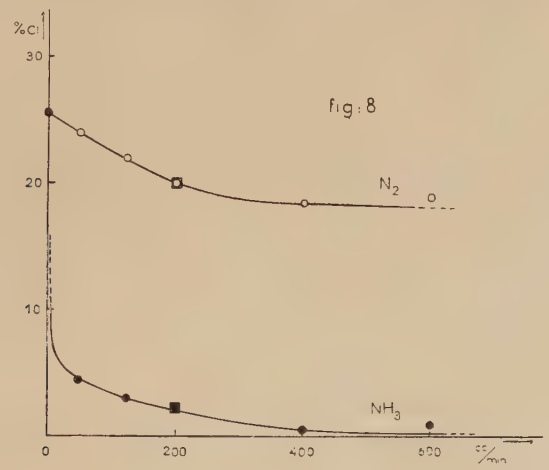


fig : 8

ils balaient le solide à purifier. Ce sont par conséquent des gaz plus froids qui abordent le mélange et l'élimination ayant lieu à une température inférieure à 500° se fait par suite moins facilement.

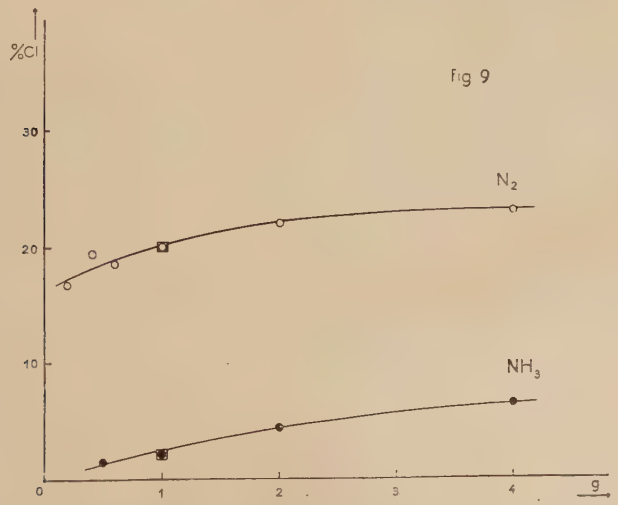


fig 9

Influence de la masse des produits solides. — La teneur en chlore résiduel varie à peu près de la même façon quel que soit le gaz utilisé, et les courbes (fig. 9) obtenues semblent être simplement déca-

lées dans l'échelle des masses. Avec l'ammoniac, la courbe montre que le chlore résiduel tend vers o en même temps que la masse du produit traité. Ceci pourrait s'expliquer par la facilité de diffusion des vapeurs dans une masse solide qui est de plus en plus petite, et, à la limite, on conçoit que rien ne s'oppose plus au départ de la vapeur de chlorure ; mais cette théorie ne saurait expliquer pourquoi il n'en est pas ainsi dans le cas de l'azote. Nous reviendrons sur ce point dans la discussion qui suit.

Influence de la nature des gaz de balayage. — Si, qualitativement et quel que soit le gaz utilisé pour le balayage, la forme générale des courbes précédentes reste la même lors d'une étude donnée, par contre les valeurs obtenues pour le chlore résiduel varient considérablement avec la nature du gaz.

On remarque immédiatement que le chlorure d'ammonium s'élimine beaucoup mieux en présence d'ammoniac qu'en présence d'azote. Les courbes obtenues dans l'étude de chacun des facteurs ont toujours la même allure générale et semblent seulement décalées par rapport aux ordonnées. Nous prendrons comme exemple les courbes établies en fonction du temps. L'on voit que la première branche est beaucoup plus importante avec l'ammoniac qu'avec l'azote. En 1 heure, le taux de chlore s'abaisse ainsi à 3 p. 100 avec l'ammoniac alors qu'il reste 7 fois plus grand avec l'azote dans les mêmes conditions.

L'on remarque de plus que l'augmentation de la durée du chauffage n'améliore que très lentement les valeurs obtenues pour l'azote tandis que l'utilisation de l'ammoniac fournit en 24 heures un produit pratiquement pur.

Discussion. — Nous avons déjà vu que l'hypothèse de la diffusion des vapeurs au travers d'un solide ne saurait rendre compte des phénomènes rencontrés qui différencient tant l'azote et l'ammoniac pour l'élimination du chlorure d'ammonium. Nous attribuons cette différence au caractère basique de l'ammoniac. Nous avons pensé qu'un autre gaz neutre comme l'azote devait se comporter comme lui et donner des valeurs analogues pour la teneur en chlore résiduel, toutes choses étant égales par ailleurs. Nous avons utilisé l'argon. Ces nouvelles expériences ont confirmé nos vues et les valeurs obtenues (fig. 6) sont du même ordre que celles relatives à l'azote : 24 et 22 p. 100 respectivement, avec une durée de 1 heure au lieu de 13 p. 100 avec l'ammoniac.

A titre indicatif, nous donnons aussi les valeurs obtenues avec un mélange azote + ammoniac dans la proportion de 10 à 1 en volume (fig. 6). L'on voit nettement que l'influence de l'ammoniac se fait d'autant plus sentir que le balayage dure plus longtemps. L'on arrive pour des durées de l'ordre de 20 heures à des valeurs qui sont beau-

coup plus proches de celles obtenues avec l'ammoniac que de celles obtenues avec l'azote. Tous ces phénomènes peuvent s'expliquer en s'appuyant sur les propriétés basiques de la dinitrilodisilylamine. La silicidiimide, dont ce corps est un produit de désamination, réagit avec l'acide chlorhydrique pour donner le corps : SiN_2H_2, 2ClH. Il est normal de penser qu'un tel chlorhydrate doit exister pour la dinitrilodisilylamine qui possède une fonction NH. Nous pensons qu'une réaction se produit, lors de la purification entre ce composé et les vapeurs dissociées de chlorure d'ammonium :

$$Si_2N_3H + x\text{ClH} + x\text{NH}_3 \leftrightarrows Si_2N_3H, x\text{ClH} + x\text{NH}_3.$$

Par action de masse, il est possible de déplacer cette réaction dans un sens ou dans l'autre. Le balayage d'ammoniac renouvelant une atmosphère basique déplace l'équilibre dans le sens inverse ; l'action mécanique d'élimination se double d'une action chimique. L'azote, au contraire, agit uniquement par entraînement mécanique ; comme l'argon, il ne donne pas de réaction chimique, les deux gaz fournissent des valeurs analogues. Cela explique aussi l'action des mélanges azote + ammoniac.

En peu de temps, l'ammoniac faiblement concentré n'a que peu d'influence ; mais après un balayage prolongé le déplacement de l'équilibre devient notable et l'on se rapproche lentement des valeurs données par l'ammoniac pur. Cette action de masse explique également certains détails des courbes : ainsi, pour un débit nul de gaz, aucun facteur, hormis la température, n'intervient pour déplacer l'équilibre, l'on obtient une valeur commune qui est dans le prolongement de la courbe fournie par l'azote.

Le déplacement de l'équilibre est aussi fonction de la température. Il faut alors faire intervenir la dissociation du composé : Si_2N_3H, ClH par perte de gaz chlorhydrique. Ceci explique pourquoi dans l'étude de l'influence de la température, l'on constate un abaissement constant et assez considérable du taux de chlore résiduel même avec le balayage d'azote.

Inversement, il est possible de déplacer l'équilibre dans le sens direct en utilisant un balayage de gaz chlorhydrique sec. Ce gaz, produit par action de l'acide sulfurique sur le chlorure d'ammonium, est, après séchage, introduit dans l'appareil par le robinet *d* (fig. 4). Nous avons obtenu les résultats suivants, pour un débit de 50 cm³/min, une température de 500° et 1 g $SiCl_4$:

Chlore résiduel = 33 p. 100 en 1 heure et 29 p. 100 en 2 heures.

Une dernière conclusion s'en déduit. Si nos explications sont exactes, et que l'ammoniac agisse par déplacement d'équilibre, c'est donc que, dans la purification, l'acide chlorhydrique est combiné non point

à l'ammoniac mais à la dinitrilodisilylamine. Cela suppose donc qu'à la température où nous opérons, ce n'est pas la diffusion mais l'équilibre indiqué plus haut qui intervient pour limiter la purification car la tension de vapeur de $ClNH_4$ doit être suffisante pour qu'il soit vaporisé. Le mécanisme de la purification doit donc être le suivant :

Il y a d'abord vaporisation très importante du chlorure d'ammonium qui réagit ensuite avec Si_2N_3H. Puis, selon la nature du gaz de balayage, il peut y avoir ensuite déplacement de l'équilibre, sinon la température intervient seule dans la purification, le gaz n'ayant plus qu'un rôle d'entraînement des vapeurs.

Le chlore résiduel doit donc être en grande partie combiné sous forme de composé d'addition : Si_2N_3H, ClH. L'expérience suivante est en faveur de cette opinion ; elle montre l'action de la vapeur de chlorure d'ammonium sur Si_2N_3H.

On introduit dans un tube une nacelle contenant de la dinitrilodisilylamine pure, puis une autre contenant du chlorure d'ammonium. On chauffe à 300°, d'abord la première nacelle, puis les deux simultanément, en entraînant les vapeurs de chlorure d'ammonium par un lent courant d'azote sec. Le chlorure se sublime lentement, entre en contact avec l'amine puis se condense à la sortie du four. Après complète sublimation et refroidissemnt sous azote, on sort la nacelle et analyse le produit. Avec 175 mg d'amine sur lesquels on entraîne 1,34 g $ClNH_4$, on obtient finalement un produit titrant 16 p. 100 de chlore.

Les gaz sortant du four, recueillis dans l'eau, lui donnent une réaction alcaline ; il y a donc de l'ammoniac libéré tandis que l'acide chlorhydrique se fixe sur l'amine.

Le diagramme de rayons X de la dinitrilodisilylamine ainsi traitée ne diffère pas de celui du produit pur ; en particulier les raies du chlorure d'ammonium n'y apparaissent pas.

CHAPITRE IV

Mise en évidence d'un composé entre la dinitrilodisilylamine Si_2N_3H *et l'acide chlorhydrique. Préparation. Etude.*

La discussion des résultats exposés dans le chapitre III nous a amenés à supposer l'existence d'un composé d'addition entre la dinitrilodisilylamine et l'acide chlorhydrique, composé sur lequel nous avions basé toutes nos explications.

On obtient effectivement ce corps en faisant agir l'acide chlorhydrique sur la dinitrilodisilylamine. La réaction a lieu dans l'appareil

même où ce corps a été préparé ; après purification, on introduit le gaz chlorhydrique pur et sec par la tubulure *d* (fig. 4).

La réaction est très exothermique, et très rapide comme le montre la vive absorption du gaz. En utilisant l'acide chlorhydrique liquide, la réaction est pratiquement instantanée. Pour un débit de 50 cm^3/min et avec une masse de produit correspondant à l'ammonolyse de 1 g de chlorure de silicium, on n'observe aucune variation dans la composition du produit obtenu pour des durées de passage variant de 1 à 5 heures.

On obtient un produit blanc, pulvérulent, d'aspect identique à celui de la dinitrilodisilylamine mise en jeu, correspondant à la fixation d'une molécule d'acide chlorhydrique par molécule d'amine selon l'équation :

$$Si_2N_3H + ClH \longrightarrow Si_2N_3H.ClH \text{ ou mieux : } Si_2N_3H_2Cl,$$

ainsi que le prouvent les analyses suivantes d'échantillons différents :

Cl p. 100 : Tr. : 26,8, 26,5, 26,3. — Calc. : 26,2.
N : p. 100 : Tr. : 30,5, 31,3, 31,6. — Calc. : 31.

Ce corps est facilement détruit par l'eau avec séparation de silice. L'acide nitrique dilué agit de la même façon. Les décompositions ne sont pas violentes. Avec l'ammoniac au contraire on obtient une réaction très vive correspondant à l'addition de ce gaz sur le chlorhydrate dans le rapport 1/1.

La réaction donne un mélange équimoléculaire de dinitrilodisilylamine et de chlorure d'ammonium.

Ce résultat est révélé par l'analyse chimique et par le diagramme de poudre aux rayons X. Le cliché obtenu ne montre cependant que des raies faibles pour le chlorure d'ammonium qui est en faible quantité mais peut-être aussi cet affaiblissement est-il dû à ce que la formation du chlorure d'ammonium se fait à partir d'acide chlorhydrique fixé sur un corps amorphe et sans doute polymérisé. Ceci ne permet peut-être pas un bonne cristallisation et ce désordre se reflète semble-t-il sur la netteté des raies.

CHAPITRE V

Préparation et étude de la dinitrolodisilylamine.

Préparation. — L'étude de la purification de la dinitrilodisilylamine par vaporisation du chlorure d'ammonium nous permet de fixer les conditions de sa préparation. L'on pouvait prévoir, et notre étude le

confirme, qu'il fallait chauffer à une température suffisamment élevée et très longtemps ; pour éliminer $ClNH_4$, il est nécessaire en effet de chauffer 24 heures environ, à 500°-550° pour avoir un produit pratiquement exempt de chlore, à condition que l'opération ait lieu en atmosphère renouvelée d'ammoniac. On purge ensuite avec de l'azote et on laisse refroidir sous courant de ce gaz. C'est cette méthode qui nous a servi à préparer les divers échantillons utilisés pour l'étude des propriétés de la dinitrilodisilylamine et pour la mise en évidence du composé étudié au chapitre IV, qu'elle donne avec l'acide chlorhydrique.

Nous nous sommes demandé cependant, s'il n'était pas possible d'éviter la condensation du chlorure d'ammonium que l'on doit ensuite revaporiser et dans ce but, nous avons effectué la réaction d'ammonolyse du tétrachlorure de silicium à une température voisine de 400°. Nous pensions que le chlorure d'ammonium resterait à l'état gazeux dans ces conditions, et que la dinitrilodisilylamine se condenserait seule et par conséquent pure. La manipulation a été réalisée dans l'appareil de la figure 4.

Une partie du tube A et la zone de réaction à l'entrée de ce dernier sont chauffées par un petit four. Quand la température est atteinte, on introduit le chlorure de silicium et règle l'arrivée des gaz. Nous opérons avec 1 g de chlorure de silicium et des débits gazeux de l'ordre de 10 cm^3/min tout en conservant un excès d'ammoniac ; la température est, selon les expériences, de 400° ou de 500° C.

L'on constate alors, qu'au lieu d'avoir en A, une formation de fumées blanches et un abondant dépôt, il semble n'y avoir aucune réaction. L'atmosphère du tube reste limpide et tout au plus observe-t-on un léger voile sur les parois. Tous les produits se condensent à la sortie du tube A et dans le ballon B, dès que les gaz atteignent des zones plus froides de l'appareil.

Si l'on chauffe ces zones, il est possible de revaporiser le chlorure d'ammonium mais il reste un résidu fixe. Il n'y a pas de séparation, contrairement à ce que nous pensions.

Ce produit condensé est, comme celui que l'on obtient à 20°, constitué de chlorure d'ammonium et d'un dérivé silicié mais cette fois il semble que l'on obtienne la dinitrilodisilylamine ou tout au moins un mélange de cette amine et de silicidiimide.

L'étude aux rayons X n'apporte aucun élément nouveau, le cliché obtenu avec un produit condensé après réaction à 400° C est identique à celui que l'on obtient avec un produit de réaction à 20°. On y décèle les raies du chlorure d'ammonium seulement.

Pour recueillir les vapeurs obtenues à haute température, nous avons remplacé le tube A (fig. 4) par un tube à boules et nous les avons scellées à la température de la réaction. Au refroidissement il ne nous a pas semblé qu'il se formait un dépôt sur les parois, peut-

être est-ce dû à ce que la quantité de gaz emprisonné au moment du scellement était trop petite pour donner lieu à un dépôt, car une ampoule chaude dont l'intérieur était parfaitement limpide donnait un abondant dégagement de fumées blanches dès que l'on en cassait la pointe.

Nous n'avons pas trouvé d'explication satisfaisante de ce phénomène, peut-être la chaleur empêche-t-elle la polymérisation des produits siliciés ; il y aurait alors intérêt à étudier le refroidissement lent d'un mélange obtenu à haute température.

Étude de la dinitrilodisilylamine. — Ce corps, que nous avons obtenu par la méthode indiquée ci-dessus, est une poudre blanche, légère, dont l'analyse chimique correspond à la formule Si_2N_3H. Nous avons vu qu'elle ne donne aux rayons X qu'une seule raie floue, vraisemblablement parasite.

Sa réactivité a été étudiée dans les chapitres précédents ; et nous avons montré qu'il pouvait y avoir réaction avec l'acide chlorhydrique et le chlorure d'ammonium.

Ce corps est, de plus, instable en présence d'eau, contrairement à ce qu'en ont dit Blix et Wirbelauer (6).

Il y a décomposition en ammoniac et silice :

$$Si_2N_3H + 4H_2O \longrightarrow 2SiO_2 + 3NH_3.$$

L'hydrolyse n'est cependant pas instantanée. Nous avons mesuré sa vitesse en plaçant le produit dans un excès d'eau, et en titrant au fur et à mesure l'ammoniac libéré, par l'acide sulfurique N/5 en présence de réactif de Tichereau. A la température de 25°, le phénomène est d'abord rapide, puis la vitesse diminue progressivement et devient excessivement faible au bout d'une dizaine de jours.

Voici pour une prise de 68 mg les valeurs trouvées ; la durée est exprimée en heures puis en jours et le degré d'hydrolyse en p. 100 du produit total.

Nous avons essayé également de faire des mesures à la température de 100°, mais les résultats obtenus sont plus grossiers.

Le produit est introduit dans un ballon sec muni d'un puissant réfrigérant à reflux ; on ajoute 50 cm^3 d'eau bouillante et on chauffe pour entretenir l'ébullition un temps déterminé. On refroidit ensuite très rapidement en plongeant le ballon dans la glace puis l'on dose l'ammoniaque. Cette méthode est beaucoup moins précise tant à cause de l'erreur sur la durée de chauffe que des pertes possibles d'ammoniac. Nous avons trouvé que l'hydrolyse atteint 87 p. 100 en 2 minutes et qu'elle est complète en 5 minutes.

Ces résultats sont représentés sur la figure 10. Les deux courbes

Tableau IX

Durée . . .	0	0.10	0.25	0.45	1.00	1.15	1.30	2.00	2.45	3.45	5.15
P. 100 hydrolysés . .	0	14,5	20,5	26	30	33	35	39	46	53	59
d	6.15	7.15	8.30	9.45	24.45	28	32	48	50 heures		
P. 100 . . .	63	65,5	68	71	81,5	83	84,5	89,5	90		
d	4	5	6	8	11	22	27	jours			
P. 100. . .	92,7	93,2	93,7	94,2	94,8	95,6	96,2				

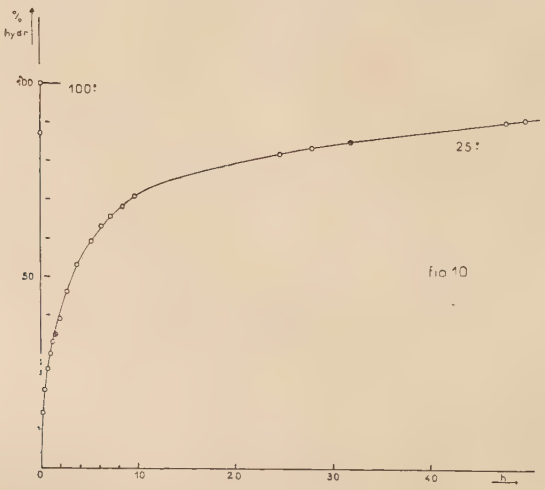


fig 10

correspondent à la même échelle. L'hydrolyse à 100° est pratiquement représentée par l'échelle des ordonnées.

Pour la température de 25°, l'on voit qu'après une hydrolyse rapide pendant les premières heures, le phénomène se ralentit considérablement par la suite, et après 6 heures environ la courbe s'infléchit et tend à devenir parallèle à l'axe des abscisses. Cela serait encore

plus visible si l'on changeait l'échelle sur ce dernier axe, pour tenir compte de la durée des expériences.

L'on voit qu'à partir du 5e jour, la vitesse d'hydrolyse est presque nulle ; 95 p. 100 environ du produit sont alors hydrolysés.

Avec les acides, la décomposition est beaucoup plus rapide, par exemple avec l'acide nitrique 1/2 ; la réaction a lieu bruyamment tandis que se sépare la silice.

Nous avons essayé, enfin, de voir si ce corps réagit avec les métaux et si l'atome d'hydrogène est remplaçable.

Nous avons mis en suspension de la dinitrilodisilylamine dans l'ammoniac liquide, en utilisant l'appareil de la figure 2, et y avons ajouté une solution de calcium pur dans l'ammoniac liquide, cette solution étant filtrée avant d'être envoyée dans le tube à réaction. Il y a disparition progressive de la couleur bleue due au calcium. On lave ensuite à l'ammoniac liquide pour éliminer l'excès de métal puis on sèche et élimine l'ammoniac par le vide.

La poudre blanche obtenue ressemble au produit de départ. Pour son analyse, seule a été faite la détermination du calcium. On trouve que le produit contient 16 p. 100 de calcium.

Le spectre de rayons X ne révèle aucune raie, il n'y a donc pas de chaux ou autre dérivé cristallisé du calcium. Le métal doit donc exister sous forme de combinaison avec la dinitrilodisilylamine. La valeur trouvée pour la teneur en métal du produit, bien que légèrement faible, est en bon accord avec la valeur théorique correspondant à la formule $(Si_2N_3)_2Ca$, soit : 16,9 p. 100.

On aurait alors l'équation :

$$2Si_2N_3H + Ca \longrightarrow (Si_2N_3)_2Ca + H_2.$$

CONCLUSION

La connaissance de la silicicyanamide calcique est encore très imparfaite. On n'en connaît pas de bonne préparation et ses réactions restent à peu près ignorées. Nous avions pensé combler cette lacune.

I

Dans une première partie, nous avions étudié l'action de l'azote sur le monosiliciure de calcium préparé par action de l'hydrure de calcium sur le silicium. Cette azotation donne un mélange contenant de la silicicyanamide calcique SiN_2Ca (environ 30 p. 100). Cette étude nous a conduits à examiner la stabilité thermique à 1 000°-1 100°

du monosiliciure SiCa. Cela a révélé l'influence notable de la nature du contenant. SiCa, en effet, réagit avec certains réfractaires et métaux. Les auteurs antérieurs ne semblent pas toujours en avoir tenu compte suffisamment. L'alumine reste inattaquée.

Le monosiliciure ne se dissocie que faiblement en calcium et disiliciure Si_2Ca à 1 000° dans le vide ou en atmosphère d'hydrogène, ce qui confirme l'opinion de Franck.

L'action de l'azote, sur le monosiliciure à 1 200°, nous a fourni un mélange pratiquement identique à celui obtenu par Wöhler pour l'azotation du disiliciure. On obtient un produit gris contenant du silicium en très faible quantité, de la silicicyanamide calcique SiN_2Ca, du silicicyanure de calcium Si_2N_2Ca et du nitrure de calcium N_2Ca_3. Cette réaction s'explique si l'on admet que la décomposition du monosiliciure est un équilibre facilement déplacé par l'azote qui élimine le disiliciure :

$$2SiCa \overset{(+N_2)}{\rightleftarrows} Si_2Ca + Ca,$$

mais il est aussi possible que le monosiliciure donne avec l'azote une réaction analogue à celle qu'il donne avec l'oxygène qui a été reconnue par ailleurs dans notre laboratoire :

$$2SiCa + 1/2\ O_2 \longrightarrow Si_2Ca + CaO,$$
$$6SiCa + N_2 \longrightarrow Si_2Ca + Ca_3N_2.$$

Il y aurait alors, d'abord transformation en nitrure et disiliciure. La faible teneur en nitrure de calcium des produits que nous obtenons est expliquée par la température des expériences. Le nitrure de calcium fond en effet vers 1 200° et il est sublimable.

Nous n'avons pas observé d'azotation du monosiliciure aboutissant à la seule formation de silicicyanamide. Cela infirme l'opinion de Franck, mais ce résultat s'accorde avec celui de Wöhler.

L'analyse radiocristallographique des corps obtenus donne un spectre dont l'identification est très délicate par suite du grand nombre de raies, et du fait que l'on ne connaît à peu près rien des spectres du silicicyanure et de la silicicyanamide.

II

Nous nous sommes ensuite proposé d'obtenir le composé SiN_2Ca par action du calcium sur la silicidiimide. Notre travail a donc eu pour but de purifier par des moyens commodes et rapides, les produits que l'on obtient à basse température par action de l'ammoniac sur le tétrachlorure de silicium, produits qui, par réchauffage ultérieur,

après élimination du chlorure d'ammonium, donnent de la silicidiimide.

Pour éviter l'emploi de l'ammoniac liquide, nous avons employé des solvants organiques anhydres.

Nous avons utilisé l'éthanolamine mais avec ce solvant, on observe une dissolution totale des produits d'ammonolyse du chlorure de silicium. Nous avons cherché alors à isoler de ce mélange un composé défini contenant le silicium, de façon, en l'identifiant, à élucider le mécanisme de ce phénomène. La distillation ne nous a pas permis d'obtenir un fractionnement intéressant et nous avons employé la reprécipitation en utilisant un solvant de l'éthanolamine, benzène ou chloroforme. Ce dernier permet de précipiter un corps contenant du silicium, du chlore, de l'azote et du carbone, celui-ci en faible proportion, tandis que le chlorure d'ammonium reste pour la plus grande part en solution. Quelques expériences complémentaires réalisées avec d'autres solvants : alcool éthylique et butylamine notamment, nous ont permis d'obtenir quelques renseignements sur ce phénomène. Ces solvants ne donnent pas de réactions analogues à celle que donne l'éthanolamine, et cela, rapproché du fait que le produit reprécipité par le chloroforme ne contient pas beaucoup de carbone, nous a conduits à penser que l'on n'avait peut-être là, dans ces conditions particulières, qu'une simple dissolution suivie d'une reprécipitation fractionnée.

La purification de la silicidiimide a donc été reprise par la méthode utilisée avant nous, employant l'ammoniac liquide. Nous avons alors obtenu un corps pur que nous avons en vain cherché à caractériser par son spectre de rayons X, car ce produit est amorphe.

Une autre méthode de purification consiste à vaporiser le chlorure d'ammonium. Nous avons entrepris une étude des différents facteurs de cette purification mais nous nous sommes aperçus qu'avant la vaporisation du chlorure d'ammonium intervient une décomposition de la silicidiimide en dinitrilodisilylamine. Cette décomposition a été mise en évidence de plusieurs manières et notamment par thermolyse dans des conditions variées des produits d'ammonolyse du chlorure de silicium.

Nous avons donc étudié la purification de la dinitrilodisilylamine en examinant l'influence des facteurs suivants : durée de chauffage, température, débit et nature du gaz servant à entraîner le chlorure d'ammonium, masse de produit utilisée.

Les courbes obtenues montrent que la purification augmente quand la température, la durée de chauffage et le débit des gaz croissent et quand la masse du produit diminue. Le résultat le plus important provient, cependant, de l'action différente des gaz utilisés : NH_3, N_2, argon. Les écarts observés nous ont conduits à admettre que l'ammoniac devait agir chimiquement lors du balayage des produits. Nous

l'expliquons en supposant que la dinitrilodisilylamine réagit avec la vapeur de chlorure d'ammonium par fixation de molécules d'acide chlorhydrique sur les molécules d'amine. Les gaz de balayage comme l'ammoniac ou l'acide chlorhydrique doivent donc agir par action de masse ; nos expériences le confirment.

Le chlorure de dinitrilodisilylamine donnant lieu à cet équilibre, a été mis en évidence et nous l'avons préparé à l'état pur. Il correspond bien à la fixation d'une molécule d'acide chlorhydrique par molécule d'amine. Sa formule la plus simple est : Si_2N_3H, ClH. Ce corps est détruit par l'eau.

Il découle, des observations précédentes, une méthode commode de préparation de la dinitrilodisilylamine dont nous avons précisé les conditions.

Cependant pour éviter, lors de la réaction, la condensation de chlorure d'ammonium qui doit ensuite être revaporisé, nous avons essayé d'effectuer la réaction à 400°, afin d'obtenir la dinitrilodisilylamine seule. Nous avons constaté qu'à cette température, il ne semble pas y avoir de réaction, et les produits mis en jeu se condensent, simultanément et après réaction, dans les parties froides de l'appareil.

Nous avons préparé, selon la méthode que nous avons décrite, des échantillons de dinitrilodisilylamine pure avec lesquels nous avons étudié certaines de ses propriétés et notamment l'hydrolyse. La vitesse d'hydrolyse a été mesurée à 25° et à 100°.

La spectrographie X montre que ce corps est amorphe comme la silicidiimide.

Enfin, nous avons essayé de voir si l'atome d'hydrogène dans Si_2N_3H était remplaçable par un métal. Les résultats partiels de l'analyse chimique et de la spectrographie X concordent et semblent montrer qu'il existe un corps que nous supposons avoir pour formule $(Si_2N_3)_2Ca$.

Les difficultés expérimentales rencontrées tout au long de ce travail, cependant prolongé beaucoup plus que nous ne l'escomptions, en ont limité les conclusions. Ce n'est plus qu'une introduction à l'étude que nous envisagions. Mais nous poursuivons l'étude de ce sujet.

(Laboratoire de Chimie Minérale, Sorbonne).

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1956, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 2365, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3450. — 11-1956.

RECHERCHES SUR LA CINÉTIQUE DE L'HYDROGÉNATION CATALYTIQUE DES CÉTONES EN PHASE LIQUIDE (*)

Par Gabriel de GAUDEMARIS

SOMMAIRE

Introduction

Chapitre I. — Méthodes.
Catalyseurs.
Appareillage.

Chapitre II. — Hydrogénation des cétones saturées.
Ordre par rapport à l'hydrogène.
Ordre par rapport à l'accepteur.
Energie d'activation.

Chapitre III. — Hydrogénation des cétones éthyléniques.
Hydrogénation de la liaison éthylénique.
Hydrogénation du groupe carbonyle.
Sélectivité de l'hydrogénation catalytique des cétones éthyléniques.

Chapitre IV. — Interprétation des faits observés.

Résumé et conclusions.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Grenoble pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 12 décembre 1953.

lication périodique bimestrielle.

INTRODUCTION

Quiconque aborde, dans la littérature chimique, la masse considérable de documents relatifs à l'hydrogénation catalytique en phase liquide, ne manque pas d'être surpris par l'apparente confusion qui règne en ce domaine : expressions différentes de résultats identiques, interprétations totalement opposées de faits semblables et même renseignements contradictoires sur une opération donnée.

On pourra s'en rendre compte à l'examen du tableau suivant relatif à l'hydrogénation d'une cétone éthylénique : l'oxyde de mésityle, à l'aide du nickel de Raney (tableau I, p. 787).

Dans ces conditions, il est évidemment difficile à l'expérimentateur de se faire une opinion sur la marche à suivre pour obtenir tel ou tel résultat.

Nous nous sommes efforcés d'examiner à fond l'hydrogénation d'un petit nombre de composés, en étudiant la cinétique de la réaction. Une telle étude a un double but :

a) Elle apporte à l'utilisateur les renseignements nécessaires à la conduite de telle ou telle opération, en précisant l'influence de la pression, de la température, etc..., en vue d'obtenir le rendement optimum.

b) Du point de vue théorique, elle est la seule méthode permettant de choisir le plus vraisemblable de tous les mécanismes concevables et de distinguer les « étapes fondamentales » de la réaction.

Le présent travail, qui se limite à l'étude de la cinétique de l'hydrogénation catalytique des cétones, comprend quatre chapitres :

1° Méthodes d'investigation et technique expérimentale.
2° Hydrogénation des cétones saturées.
3° Hydrogénation des cétones éthyléniques.
4° Interprétation des résultats obtenus et discussion d'un mécanisme probable de la réaction.

Tableau I

Auteurs	Conditions opératoires	Produit obtenu et rendements
Dupont [1].	Nickel de Raney en quantité importante ; solvant : alcool absolu ; pression atmosphérique.	Principalement méthyl-isobutyl-cétone.
Delépine [2].	Ni (R) = 50 p. 100 ; alcool ordinaire ; pression atmosphérique. Activation par Pt et NaOH.	Méthyl-isobutyl carbinol.
Bourdiol et Calcagni [3].	Ni (R) = 10 p. 100 ; pas de solvant ; P = 40 atm ; activation par KOH.	Quantitatif en méthyl-isobutyl cétone.
Weitzmann [4].	Ni (R) ; pas de solvant ; haute pression, présence d'un sel d'amine tertiaire.	Méthyl-isobutyl cétone.
Distillers Co. Ltd [5].	Ni (R) ; pas de solvant ; milieu neutre ou acide.	Méthyl-isobutyl cétone.
Bérégi [6].	Ni (R) = 100 p. 100 ; alcool ; pression atmosphérique ; activation par Pt et NaOH.	Méthyl-isobutyl cétone, 93 p. 100.
Nous-mêmes.	Ni (R) = 5 p. 100 ; pas de solvant ; P = 120 kg/cm^2. Traces d'acide acétique.	Méthyl-isobutyl cétone, 99 p. 100.

(1) Dupont, *Bull. Soc. Chim.*, 1936, **4**, 1021.
(2) Delépine, *id.*, 1937, **4**, 46.
(3) Bourdiol et Calcagni, *id.*, 1941, **8**, 375.
(4) Weitzmann, U. S. P. 2 367 078, 1945.
(5) Distillers Co Ltd., B. P., 595 941, 1947.
(6) Bérégi, *Thèse Grenoble*, 1947.

CHAPITRE PREMIER

Méthodes et techniques expérimentales.

Nous sous sommes référés, pour les méthodes de mesures de l'ordre d'une réaction, dans le cas général, à l'excellent ouvrage de Laidler [7], qui expose parfaitement les méthodes par intégration différentielle et par isolement. Les travaux antérieurs, portant sur la cinétique de l'hydrogénation catalytique, ont presque tous utilisé la méthode par intégration. Nous ne citerons que ceux de H. A. Smith et de ses collaborateurs. Ces auteurs ont étudié la cinétique de l'hydrogénation sur le platine d'Adams, d'acides et de carbures aromatiques [8], puis celle du noyau furanique [9], celle des terpènes sur le nickel de Raney [10] et enfin celle de dérivés nitrés sur le même catalyseur [11].

La méthode par isolement a été employée surtout par Jungers et ses collaborateurs en Belgique : d'abord pour l'étude de l'hydrogénation des carbures aromatiques [12], des phénols [13] puis pour la déshydrogénation des alcools [14] et enfin, dans un court mémoire [15] sur l'hydrogénation des cétones, dont nous avons eu connaissance au cours de ce travail et dont les résultats confirment parfaitement les nôtres.

Cette méthode par isolement étant celle que nous avons le plus fréquemment employée, nous allons l'exposer avec quelques détails.

Recherche de l'ordre par rapport à l'accepteur. — On hydrogène à fond une petite quantité d'accepteur, en maintenant la pression d'hydrogène sensiblement constante. Pour cela, dès qu'elle a baissé de 10 kg/cm^2, par exemple, on injecte du gaz dans l'appareil sans interrompre l'agitation. Si l'ordre est nul, ces injections (on s'arrange pour en faire 5 ou 6) se font à intervalle de temps constant, sinon on trace

---

(7) Laidler, *Chemical Kinetic*, McGraw Hill, N. Y., 1950.

(8) H. A. Smith, Ackermann et Nadig, *J. Am. Chem. Soc.*, 1945, **67**, 272 ; Smith et Pennekamp, *id.*, 1945, **67**, 276 ; Smith et Stanfield, *id.*, 1949, **71**, 81 ; Smith et Merriwether, *id.*, 1949, **71**, 413.

(9) Smith et Feuzeck, *id.*, 1949, **71**, 415.

(10) Smith, Feuzeck et Merriwether, *id.*, 1949, **71**, 3765 ; Smith et Feuzeck, *id.*, 1950, **72**, 3454.

(11) Smith et Bedoit, *J. Phys. End. Colloid. Chem.*, 1951, **55**, 1085 ; Line, Wyate et Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 1808.

(12) De Ruiter et Jungers, *Bull. Soc. Chim. Belges*, 1949, **58**, 210.

(13) Coussemant et Jungers, *id.*, 1950, **59**, 295.

(14) Thonon et Jungers, *id.*, 1949, **58**, 331 ; *id.*, 1950, **59**, 604.

(15) Van Mechelen et Jungers, *id.*, 1950, **59**, 597.

la courbe des injections en fonction du temps. Pour faire varier la concentration de l'accepteur, il faut employer un solvant indifférent.

Recherche de l'ordre par rapport à l'hydrogène. — On remplit presque complètement d'accepteur l'autoclave, de façon à n'avoir qu'un faible volume gazeux. On laisse la pression diminuer, et l'on trace la courbe de la pression en fonction du temps : si c'est une droite, l'ordre par rapport à l'hydrogène est nul.

Il est bon de faire plusieurs expériences à différentes pressions initiales.

La méthode par isolement n'a, en principe, qu'un inconvénient. Si, dans une réaction complexe, on fait varier les concentrations des différents réactants dans de trop larges mesures, on risque de modifier le cours de la réaction en donnant trop d'importance à l'une de ses étapes secondaires. C'est ce qui arrive avec le catalyseur : si l'on en met de trop fortes quantités, l'hydrogénation est grandement accélérée, et va plus vite que la diffusion de l'hydrogène vers le catalyseur, qui est normalement une étape secondaire de la réaction. La vitesse de celle-ci est alors trop sensible à des facteurs mal définis, tels que l'agitation, et il devient impossible d'obtenir des résultats reproductibles.

Technique de l'hydrogénation catalytique.

Catalyseur. — Nous avons adopté comme catalyseur le nickel de Raney, en raison de ses qualités et aussi parce qu'il est universellement employé, ce qui permet des comparaisons avec des travaux antérieurs.

La préparation de ce catalyseur a subi de nombreux changements depuis sa découverte en 1925, mais le principe en est évidemment resté le même : un alliage de nickel et d'aluminium est attaqué par un alcali ou un acide faible, ce qui laisse le métal actif dans un état très divisé : la plupart du temps on utilise un alliage aluminium-nickel à 20 ou 50 p. 100 de nickel, en poudre très fine.

La première préparation pratique en laboratoire est celle d'Adkins ([16]), caractérisée par une attaque très poussée de l'alliage, et qui conduit à un métal relativement peu actif, par la suite dénommé W1. De nombreux perfectionnements furent publiés en France les années suivantes, mais les préparations les mieux définies sont celles des auteurs américains. Citons celle de Mozingo (métal W2) ([17]), que nous décrirons plus loin. Un peu plus tard apparurent les nickels W3, W4 et W5 ([18]) : dans tous les cas, le nickel obtenu est lavé en continu par une grande quantité

([16]) Adkins et Covert, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54**, 4116.

([17]) Mozingo, *Org. Synthèses*, 1941, **21**, 15.

([18]) Pavlic et Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, 1946, **68**, 1471 ; Adkins et Pavlic, *id.*, 1947, **69**, 3039.

d'eau, mais les métaux W4 et W5 sont obtenus par attaque à 50°, tandis que dans le cas du W3 elle est commencée à — 20°. Ces trois catalyseurs, au reste presque identiques, sont très actifs dans l'hydrogénation des esters en alcools, et retiennent beaucoup d'aluminium non attaqué.

Beaucoup plus intéressants sont les catalyseurs W6 et W7 ([19]), préparés tous deux par attaque à $50 \pm 2°$; le W6 est lavé par beaucoup d'eau sous pression d'hydrogène. Il est réputé extraordinairement actif, au point de provoquer des explosions lorsqu'on l'utilise sous pression élevée. A froid et sous la pression atmosphérique, il est supérieur aux métaux précieux. Le W7 est lavé uniquement à l'alcool et retient de ce fait beaucoup d'alcali.

D'une manière générale, il semble que les différents chercheurs se soient surtout attachés :

— à obtenir des catalyseurs d'activité maxima,
— à étudier dans les moindres détails l'influence de la préparation sur les propriétés du nickel de Raney.

Faute de moyens d'examen direct des catalyseurs, ces essais ont été nécessairement poursuivis par hydrogénation de substances variées, rarement identiques d'un auteur à l'autre, ce qui ne facilite guère les comparaisons.

On ne sait que peu de choses sur la structure du nickel de Raney. L'analyse chimique, difficile, conduit à des résultats controversés :

Ni : 77 p. 100; Al : 21 p. 100; Aluminate de Na : 0,5 p. 100; Al métal : 1,3 p. 100 ([20]);

Ni : 80 p. 100; Al_2O_3 : 1 p. 100; Al métal 15 p. 100; Na : 0,5 p. 100 ([21]), pour le Nickel W6.

Les études spectrographiques ne semblent pas avoir révélé rien de décisif sur cette structure ; on est de même réduit à des hypothèses au sujet du mode de fixation de l'hydrogène « occlus » en quantité importante dans le catalyseur ([22]) (80 à 100 cm^3 par gramme). Ce manque de renseignement est frappant si on le rapproche de la quantité importante de documents traitant de la structure des catalyseurs destinés à l'hydrogénation en phase gazeuse;

Parmi tous les catalyseurs du type Raney, notre choix a été guidé, non par la recherche d'une activité maxima, mais par les considérations suivantes :

([19]) Adkins et Bilica, *id.*, 1948, **70**, 695 ; *Org. Synt.*, 1949, **29**, 24.
([20]) Ipatieff et Pines, *id.*, 1950, **72**, 5320.
([21]) Watt et Parker, *id.*, 1952, **74**, 1103.
([22]) Mozingo et Wolf, *id.*, 1943, **65**, 1013 ; Fukushima, Liebermann et Proetz, *id.*, 1950, **72**, 5205.

— homogénéité à l'intérieur d'un même lot, reproductibilité de l'activité catalytique.

— bonne conservation pendant au moins quelques semaines ;

— facilité et rapidité de sa préparation ;

— mode de préparation jouissant d'une grande diffusion, permettant ainsi de rapprocher nos résultats de ceux d'autres auteurs.

Cette dernière condition ne nous laissait guère le choix qu'entre les métaux de la série « W », et nous obligeait de partir d'un alliage à 50 p. 100. Les catalyseurs W6 et W7 sont préparés dans un appareillage qu'il est nécessaire de surveiller continuellement, et contiennent une certaine quantité de particules très fines et très peu denses qui sont une source de difficultés dans la manipulation de ces métaux. Le W1 étant peu actif, nous avons été conduits à adopter le W2 ([17]) en modifiant quelque peu sa préparation dans des détails secondaires.

La question de la conservation du nickel de Raney a été très discutée : d'après Mozingo ([17]), on peut le conserver 6 mois. D'autres auteurs affirment qu'il faut l'utiliser immédiatement après sa préparation. La seule étude sérieuse date de 1949 ([23]). Elle a montré que l'activité du nickel décroît fortement durant les 5 premiers jours suivants sa préparation (30 p. 100 de l'activité initiale) et beaucoup plus lentement par la suite (15 p. 100 de l'activité résiduelle du 10e au 90e jour). Pour notre part, nous sommes convaincus que l'on peut parfaitement utiliser le nickel pendant 5 à 6 semaines sans variation notable de son activité, à condition de le laisser reposer la première semaine. C'est du reste pendant ce laps de temps que l'on observe le départ d'hydrogène.

La question de la reproductibilité des différents lots est tout aussi épineuse. L'ensemble de nos résultats semble montrer qu'elle est bonne : de toute façon nous avons toujours utilisé le même lot de catalyseurs dans les essais destinés à être comparés entre eux.

Appareillage. — Nos premiers essais ont été effectués dans un appareillage en verre, qui était suffisant pour l'hydrogénation des doubles liaisons éthyléniques ; mais parmi les cétones, seuls les deux premiers termes pouvaient être traités dans ce dispositif, et encore fallait-il employer une trop forte proportion de catalyseur, ce qui est susceptible de perturber la réaction.

Aussi avons-nous utilisé par la suite un appareillage en acier inoxydable, supportant des pressions élevées.

Nous avons eu à notre disposition :

— un autoclave de 500 cm^3, volume réel : 513 cm^3 (500 kg/cm^2, 450°) : cet appareil, pénible à manipuler, nécessitait l'usage d'une trop grande

([23]) Smith, Bedoit et Fuzeck, *J. Am. Chem. Soc.*, 1949, **71**, 3769.

quantité de produit, et ne pouvait évidemment servir à l'étude des cétones rares ;

— un autoclave de 25 cm^3, volume réel : 47 cm^3 (300 kg/cm^2, 450°) que nous avons employé couramment ;

— un autoclave de 12,5 cm^3, volume réel : 33 cm^3, analogue au précédent, et réservé à l'étude des composés dont nous n'avions que de petites quantités.

Conduite d'une opération. — L'hydrogénation se décompose pratiquement ainsi :

— charge de l'appareil,
— mise en route de l'hydrogénation et mesures,
— refroidissement, vidange des produits et pesée du nickel.

Le chauffage est une cause de difficultés : les autoclaves métalliques ayant une capacité calorifique considérable. Si l'on chauffe le nickel trop longtemps avec le produit à hydrogéner, en l'absence d'hydrogène, il se désactive notablement, fait déjà signalé ([12]).

Si, au contraire, on effectue ce chauffage sous pression d'hydrogène, la réaction commence avant le début de l'agitation. Pratiquement, nous avons effectué cette mise en température sous une pression de 10 à 20 kg/cm^2.

Le catalyseur était pesé après vidange de l'autoclave, dans un appareil construit à cet effet, qui permet de le sécher, après lavages à l'alcool, sous un courant d'azote.

L'erreur commise sur cette pesée est d'environ 2 à 3 p. 100, valeur bien inférieure à celles qu'amènent les mesures volumétriques ordinairement pratiquées.

CHAPITRE II

Hydrogénation des cétones saturées.

Choix de l'accepteur d'hydrogène. — Nous avons principalement employé la méthyl-isobutyl cétone ($C_6H_{12}O$) qui présente les avantages suivants :

1° Son point d'ébullition (voisin de 115° sous la pression atmosphérique) et sa tension de vapeur modérée permettent d'éviter les pertes durant la manipulation.

2° Les caractéristiques intéressantes du produit commercial rendent très facile l'obtention de la cétone en quantités importantes et à un état de pureté satisfaisant.

On sèche le produit commercial sur carbonate de potasse, distille

une première fois dans une colonne Vigreux pour conserver la fraction 114°-115°/750 mm, qui, redistillée à la colonne Robert, avec un taux de reflux de 30 donne, sans pertes sensibles, un produit qui distille à 114°4-114°5/748 mm.

Pour étudier l'ordre de la réaction, nous avions tout d'abord fait appel à la méthode par intégration. Celle-ci ne permet de dégager aucune conclusion valable, car on obtient toujours des ordres fractionnaires. Aussi avons-nous fait appel à la *méthode par isolement*.

Comme il a été exposé précédemment, les essais sont de deux sortes :

1° Pour la détermination de l'ordre par rapport à l'hydrogène $n(H_2)$, hydrogénation avec faible volume gazeux et chute de pression importante.

2° Pour la détermination de l'ordre par rapport à l'accepteur $n(A)$, hydrogénation avec un volume gazeux important, et maintien de la pression autour d'une valeur choisie.

Dans ces deux séries d'essais, on a maintenu la concentration en catalyseur aussi constante que possible à une température donnée. Puis on a complété par des mesures parallèles effectuées avec des quantités variables de catalyseurs. Enfin tous ces essais ont été répétés à des températures variables pour mettre en évidence l'influence de celle-ci.

Ordre par rapport à l'hydrogène. — Cette étude a été poursuivie dans les autoclaves de 25 et de 500 cm³.

On a consigné les valeurs de l'ordre dans la dernière colonne du tableau II (p. 9), toutes les fois que cette valeur apparaissait immédiatement à l'examen de la transcription des enregistrements.

Les essais 26 à 35 inclus ont été effectués avec 400 cm³ et les suivants avec 25 cm³ de méthyl-isobutyl cétone.

Ces résultats montrent que l'ordre par rapport à l'hydrogène tend à s'annuler au-dessus d'une certaine pression critique Pc, dont la valeur dépend :

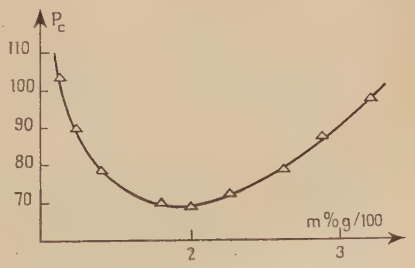


Fig. 1.

a) de la concentration du catalyseur ;

b) de la température.

a) Les essais 40 à 45, effectués à même température et même pression initiale, montrent que cette valeur de Pc est minima (sensiblement 70 kg/cm²) pour une concentration en nickel de 1,4 à 1,8 g/100 cm³ Elle se relève rapidement au-dessus et au-dessous de cette valeur (cf. fig. 1).

b) Cet effet de la concentration en catalyseur est atténué par l'élévation de la température, comme le montrent les essais 28, 29, 30, 31, effectués à 150° au lieu de 115° — sous la même pression initiale — et qui indiquent tous des valeurs de Pc de 50 à 60 kg/cm², pour

TABLEAU II

N°	*m* g	Pression kg/cm²	*t*° C	*m* pour 100 cm³	Ordre $n(H_2)$
26	10,0	150-0	110	2,5	Zéro jusqu'à 60 kg/cm².
27	5,5	150-0	130	1,12	» » 50 »
28	11,5	150-0	150	2,85	» » 70 »
29	9,3	150-0	150	2,32	» » 60 »
30	5,9	150-0	150	1,47	» » 60 »
31	2,0	150-0	150	0,50	» » 50 »
32	4,2	150-0	130	1,05	» » 50 »
33	7,1	150-0	110	1,77	» » 50 »
34	9,4	150-0	110	2,34	» » 50 »
35	20,2	150-0	90	5,05	Constamment supérieur à zéro.
36	0,35	100-0	110	1,40	Zéro jusqu'à 40 kg/cm².
37	0,41	60-0	110	1,64	» » 35 »
38	0,39	60-0	119	1,56	» » 35 »
39	0,32	30-0	110	1,28	Constamment supérieur à zéro.
40	0,78	150-0	115	3,18	Zéro jusqu'à 95 kg/cm².
41	0,71	150-0	115	2,85	» » 90 »
42	0,44	150-0	115	1,77	» » 70 »
43	0,34	150-0	115	1,37	» » 75 »
44	0,29	150-0	115	1,16	» » 105 »
45	0,27	150-0	115	1,08	» » 110 »

des pourcentages en catalyseur encore plus différents (de 0,5 à 2,85 p. 100).

L'influence de la température se manifeste d'une autre façon très remarquable : au-dessous de 90°, l'ordre prend uniformément une valeur supérieure à zéro. Nous avons été empêchés d'étudier plus à fond cet effet, car, au-dessous de cette température, la vitesse de l'hydrogénation devient très faible et il était impossible, avec l'appareillage à notre disposition, de maintenir la température suffisamment constante pendant 6 à 8 heures par exemple. Une série d'essais avait été faite à des températures de 60° à 100°, mais seul l'essai 35 a pu être rapporté ici.

Ayant construit la courbe représentative de $L(v) = f(Lp)$ dans cet essai 35, nous avons constaté qu'elle présentait un point d'inflexion vers $p = 80$ kg/cm², pression à laquelle $n(H_2)$ passe de 1 à 0,75. Il y aurait donc à cette température une valeur critique de la pression,

correspondant à la valeur Pc que l'on observe dans les essais à température supérieure à 90°. Il ne faut pas attacher trop d'importance à cette analogie, car, ici, m est élevé (5 g/100 cm³) et cet essai n'est pas strictement semblable au précédent.

Par ailleurs, il y avait lieu de vérifier si le changement de $n(H_2)$ vers 50 à 70 kg/cm², dans toutes les expériences à température supérieure à 110°, n'était pas la conséquence de l'accumulation du produit de la réaction au stade de transformation correspondant à cette chute de pression. En principe l'excès de cétone était suffisant pour prévenir cet effet. On a néanmoins procédé à la série d'essais 36, 37, 38, 39 avec une concentration en catalyseur du même ordre de grandeur que précédemment, à des pressions initiales bien inférieures. Ceci était indispensable car un moyen classique d'éviter la « retardation » par les produits de la réaction est d'augmenter la concentration initiale des réactants (correspondant ici à la pression initiale d'hydrogène).

On observe que la pression « critique » Pc est tout au plus abaissée à 35, 40 kg/cm². Mais cet effet n'est pas tel qu'il puisse être attribué à une retardation par les produits de la réaction. L'effet de celle-ci sur l'ordre est très net : supposons que l'on ait un ordre réel égal à l'unité. L'expression de la vitesse sera :

$$-dp/dt = kp/(P_0 - p) \qquad (1)$$

au lieu de :

$$-dp/dt = k'p, \qquad (2)$$

puisque la concentration en produits de la réaction est proportionnelle à la chute de pression.

L'expression (1) s'intègre en :

$$P_0 L(P_0/p) - (P_0 - p) = kt.$$

Au temps $t = \tau$, temps de la demi-réaction, $p = P_0/2$:

$$P_0(L2 - P_0/2) = k\tau.$$

Le fait que le demi-temps τ soit ainsi directement proportionnel à la concentration initiale indique clairement un ordre nul, donc une diminution de la valeur apparente de ce dernier d'une unité.

Il serait peu logique de supposer une influence des produits de la réaction inversement proportionnelle à une puissance fractionnaire de $P_0 - p$, ce qui pourrait amener évidemment une diminution de l'ordre de moins d'une unité.

D'autre part, l'élévation de la température ayant pour effet d'activer la désorption du produit de la réaction de la surface catalytique, on devrait observer un relèvement de la valeur de l'ordre avec la température : nous avons mis en évidence précisément le contraire ; il n'y a pas d'élévation de la valeur de P_0 avec la température. Il ne semble donc

pas qu'il puisse intervenir une inhibition par le produit de la réaction. Nous verrons plus loin qu'il est possible d'obtenir de cela une preuve expérimentale, par hydrogénation d'un mélange préalablement préparé de méthyl-isobutyl cétone et de l'alcool correspondant.

Il semble donc bien que cette valeur nulle de l'ordre par rapport à l'hydrogène à une température supérieure à 110° et à une pression initiale supérieure à 50 kg/cm², soit un fait bien établi.

Il fallait encore vérifier que la vitesse demeurait constante à différentes pressions initiales.

Tableau III

N°	P_0	$t°$	Vitesse Δp en 30 minutes
36	100	110	39 kg/cm²
37	60	110	35 »
38	60	110	37 »
39	30	110	19 »

Ces résultats confirment bien la valeur trouvée, voisine de 50 kg/cm² pour le seuil de la pression Pc au-dessus de laquelle la valeur nulle de l'ordre est parfaitement indépendante de la pression initiale.

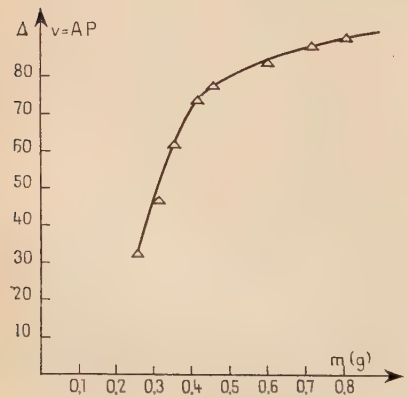


Fig. 2.

Quant au problème de la variation de la vitesse avec la concentration en catalyseur, la courbe représentative (fig. 2) met en évidence tout d'abord une croissance uniforme, suivie d'un fléchissement très marqué. Nous verrons au chapitre III l'importante signification de ce fait.

En ce qui concerne l'ordre $n(H_2)$ dans les expériences à température supérieure à 110° et pression initiale inférieure à 50 kg/cm², son calcul par la méthode différentielle montre qu'il prend toute une série de valeurs allant de 0,4 à 0,8 sans qu'il soit possible d'établir de relations valables avec la concentration en catalyseur. La vitesse devient en effet très faible, et les opérations ne sont plus reproductibles.

Détermination de l'ordre par rapport à l'accepteur. — Nous avons procédé à deux séries d'essais :

1° Essais à concentration initiale constante (méthyl-isobutyl cétone pure). Ces essais ont pour but de rechercher l'influence de la pression d'hydrogène et de la température sur cet ordre $n(A)$.

2° Essais en faisant varier la concentration initiale pour obtenir la valeur réelle de $n(A)$; ces essais devant être effectués en présence d'un solvant parfaitement inerte, il a fallu en rechercher un qui convienne bien.

1° Les résultats de la première partie de ces essais sont consignés dans le tableau IV. La lecture directe était possible avec simplicité sur les enregistrements : on trace la courbe de la période des admissions d'hydrogène en fonction du nombre de celles-ci : si l'on obtient une droite horizontale, l'ordre est nul, si c'est une courbe quelconque, l'ordre a pour valeur la pente de cette courbe.

Ce procédé est une application stricte de la méthode différentielle, à ceci près que l'on utilise ici, non la vitesse dp/dt, mais son inverse, si bien que la variation change simplement de signe.

Tableau IV

N°	m g	m pour 100 cm²	t°	Δp kg/cm²	Ordre
46	30,3	15,15	50	100-80	Voisin de 1
47	58,4	29,2	50	100-80	*Id.*
48	25,7	12,85	90	100-80	Voisin de zéro
49	8,5	4,25	110	100-80	Nul
50	21,2	10,6	120	100-80	Nul
51	17,4	8,7	100	150-130	—
52	7,35	3,65	110	150-130	—
53	5,9	2,95	120	150-130	—
54	7,9	3,95	135	150-130	—
55	6,45	3,23	110	120-100	—
56	6,3	3,15	110	100-80	—
57	17,0	8,5	110	40-20	—
58	1,4	0,70	150	140-120	—
59	3,75	1,87	130	140-120	—
60	6,75	3,37	110	140-120	—
61	18,0	9,0	90	140-120	—

Dans tous ces essais on opérait sur 200 cm³ de méthyl-isobutyl cétone dans l'autoclave de 500 cm³.

Ces résultats mettent bien en évidence *l'influence de la température :* au-dessus de 90° $n(A) = 0$ et au-dessous de cette valeur $n(A) = 1$, ce fait étant indépendant des valeurs de P_0.

D'autre part, nous avons recherché l'influence que pouvait avoir *la*

pression de l'hydrogène sur l'ordre par rapport à l'accepteur. Il arrive en effet que l'on observe le déplacement d'un réactant fixé sur la surface catalytique d'un autre réactant, sous l'influence de l'accroissement de la concentration de ce dernier. Si tel avait été le cas ici, nous aurions observé, à une température donnée, un accroissement de la valeur de $n(A)$ avec l'élévation de la pression initiale P_0. La série d'essais 52, 55, 56 et 57 est déterminante à cet égard, $n(A)$ est toujours nul et, de la sorte, le déplacement en question n'a pas lieu.

A noter que la vitesse de l'essai 57 est très faible, sans que ce soit inattendu, puisque nous sommes dans une région ou $n(H_2)$ tend vers 1.

L'ordre par rapport à l'accepteur semble donc ne dépendre que de la température : il est en particulier indépendant de la concentration en catalyseur.

L'étude de l'influence de la concentration en catalyseur sur la vitesse de la réaction se fait au mieux sur les essais 50, 53, 55, 56 d'une part, 49 et 52 d'autre part, puisque nous avons précédemment déterminé que l'ordre par rapport à l'hydrogène était nul dans les conditions de ces essais.

Tableau V

N°	$t°$	Vitesse Δp en 30 minutes	Vitesse rapportée à 1 g de nickel
50	120	95	9
53	120	34	11
55	110	17	5,25
56	110	16	5,1
49	110	24	5,65
52	110	20	5,5

La constance relative des nombres de la dernière colonne indique bien que la vitesse est ici proportionnelle à la concentration en catalyseur, relation qui, comme l'indépendance de $n(A)$ et de cette concentration semble vérifiée pour toutes les valeurs de la température et, partant, de $n(A)$.

On notera donc une différence importante avec la relation qui liait $n(H_2)$ à cette concentration en catalyseur.

2° Pour obtenir une valeur de $n(A)$ indépendante des conditions opératoires, il était nécessaire de faire varier la concentration initiale. Pour ce faire, il faut disposer d'un solvant qui ne modifie pas le mécanisme réactionnel.

On a essayé : le méthanol, l'éthanol, le dioxanne et le cyclo-hexane

dans l'hydrogénation de volumes égaux de solvant et d'acétone, à la température ordinaire et sous une pression initiale de 100 kg/cm² (tableau VI).

Ces essais montrent que si le dioxanne et le cyclohexane perturbent peu la réaction, les alcools, et spécialement l'alcool méthylique, augmentent énormément la vitesse.

Tableau VI

N°	Solvant	m g	φ	Vit. rap. à 1 g Ni	Ordre
62	Acétone pure	15,8	14	0,88	Voisin de 1
63	Ethanol	12,27	45	3,67	Compris entre 0 et 1
64	Méthanol	12,9	63	4,9	Zéro de 100 à 55 kg/cm²
65	Dioxanne	11,75	10	0,85	Voisin de 1
66	Cyclohexane	8,9	10	1,12	Voisin de 1

On aurait donc pu utiliser aussi bien le dioxanne que le cyclohexane, mais ce dernier a été préféré car il est généralement considéré comme tout à fait inerte dans l'hydrogénation catalytique, tandis que le dioxanne est susceptible de donner des réactions secondaires à températures élevées, dans des conditions assez mal définies ([17]).

Les essais du tableau VII ont donc été effectués en utilisant le cyclohexane comme solvant.

Tableau VII

N°	Concentration	$t°$	Δp	m g	Ordre	Vit. rap. à 1 g Ni
60	Me.CO.Isobutyl pure.	110	140-120	6,75	0	3,57
67	100 cm³ cétone + 100 cm³ solvant.	110	150-140	6,65	0	3,20
68	50 cm³ + 150 solv.	110	150-145	6,27	0	3,35

On a pris cette fois-ci pour expression de la vitesse la chute de pression en 15 minutes. La vitesse est donc bien indépendante de la concentration initiale de la cétone, ce qui établit la valeur vraie : $n(A) = 0$, et ce dans un large intervalle de concentration.

Nous avons vérifié que la pression de l'hydrogène n'avait pas d'influence sur $n(A)$, c'est-à-dire qu'il n'y avait pas déplacement de la cétone par l'hydrogène. Il restait encore à établir que le produit de la réaction ne déplace pas la cétone, ce qui est du reste à présumer d'après

les conclusions de l'étude de l'ordre $n(H_2)$. Ceci peut s'effectuer en hydrogénant un mélange de méthyl-isobutyl cétone et de l'alcool correspondant. Ce dernier, le méthyl-4 pentanol-2 est obtenu en hydrogénant à refus de la méthyl-isobutyl cétone à 130° et sous 150 kg/cm². Le produit obtenu, après élimination du catalyseur par filtration sur verre fritté n° 4, était lavé 2 fois au bisulfite de sodium pour éliminer toute trace de cétone, puis à la soude et à l'eau, séché et distillé 2 fois à la colonne Widmer sous la pression atmosphérique. On retenait la fraction Eb/752 = L131-131,5, $n_D^{20} = 1,4112$: le rendement en produit pur était de 95 p. 100.

Tableau VIII

N°	Quantité de cétone	Quantité d'alcool	m g	Vit. rap. à 1 g Ni	Ordre
69	10 cm³	10 cm³	0,55	28	Zéro jusqu'à 65 kg/cm², fin réaction à 55 kg/cm².
70	15 »	5 »	0,53	30	Zéro jusqu'à 45 kg/cm².
71	5 »	15 »	0,54	27	Zéro jusqu'à 78 kg/cm², fin réaction 75 kg/cm².

La vitesse était toujours la chute de pression en 15 minutes, tous les essais étant effectués à 120° et sous une pression initiale de 100 kg/cm². La vitesse de l'essai 71 a dû être extrapolée, la réaction s'arrêtant avant 15 minutes, faute d'une quantité suffisante de cétone.

Ces résultats montrent bien que l'alcool formé ne déplace pas la cétone de la surface catalytique à 120°, ce qui revient à dire qu'à cette température la cétone est beaucoup plus fortement absorbée que l'alcool.

Conclusions sur l'emploi de la méthode par isolement. — A la différence des méthodes par intégration, la méthode par isolement nous a permis d'obtenir des résultats cohérents, apportant des renseignements détaillés sur la réaction. Elle doit donc être préférée à toute autre, et il est curieux que les nombreux auteurs qui ont étudié la cinétique de l'hydrogénation en phase liquide, n'aient pas, depuis longtemps, été convaincus de sa nécessité.

Nous allons maintenant résumer les résultats acquis dans ce chapitre en montrant leur signification.

Résumé des résultats précédents. — Nous avons pu déterminer les ordres $n(H_2)$ et $n(A)$ par rapport à l'hydrogène et à l'accepteur.

A. — 1° $n(H_2)$ est nul à température supérieure à 110° et à pression

supérieure à 70-110 kg/cm² : cette dernière valeur étant fonction de la concentration en catalyseur ; l'élévation de la température atténue ce dernier effet, à 150°, le seuil de pression étant relativement indépendant de la concentration en catalyseur.

2° Au-dessous de 90° et de $P_0 = 50$ kg/cm², l'ordre $n(H_2)$ croît sans que la trop faible vitesse de réaction permette sa détermination.

3° Il ne paraît pas y avoir inhibition par les produits de la réaction.

4° La vitesse de réaction n'est proportionnelle à la masse du catalyseur que lorsque sa concentration est inférieure à 1,5 à 2 g pour 100 cm³.

B. — 1° $n(A)$ est nul lorsque la température est supérieure à 90°, cette valeur étant indépendante de la pression initiale et de la concentration en catalyseur.

2° Cette valeur nulle de $n(A)$ est bien la valeur réelle de l'ordre puisqu'elle se maintient dans de larges variations de la concentration initiale.

3° L'hydrogène ne déplace pas la cétone de la surface catalytique.

4° Il est bien établi, par des essais exécutés en présence de méthylisobutyl carbinol, que le produit de la réaction ne retarde pas cette dernière.

Nous allons maintenant discuter brièvement de la signification des faits observés. — La valeur décroissante de l'ordre par rapport à l'hydrogène avec l'élévation de sa pression montre que pour obtenir un recouvrement complet de la surface catalytique par les molécules de ce gaz, il est nécessaire d'atteindre une certaine pression que nous avons appelée pression « critique » Pc et qui dépend de la concentration en catalyseur et de la température.

Elle est minima pour une certaine concentration en catalyseur et se relève rapidement au-dessus ou en dessous de cette valeur :

— en dessous car la surface est sans doute alors trop encombrée par l'accepteur ;

— au-dessus, sans doute parce que, à agitation constante, le catalyseur est moins dispersé, et son bon contact avec la phase gazeuse moins bien assuré.

On observe en effet sur la courbe de la figure 1 que le relèvement de la pression critique après sa valeur minima est moins net que sa décroissance antérieure, ce qui correspond sans doute à une cause moins bien définie physiquement.

L'effet de la concentration en catalyseur est estompé à température élevée, ce qui correspond vraisemblablement à une accélération de la fixation d'hydrogène sur la surface métallique : l'adsorption sur de telles surfaces, on le sait, est en effet caractérisée par une énergie d'activation non négligeable.

La décroissance de l'ordre par rapport à l'hydrogène conduisant à la

valeur nulle au-dessus de la température de 90°-110° est sans nul doute en rapport avec la même propriété.

Quant à l'ordre par rapport à l'accepteur, le fait qu'il tende vers zéro à température élevée semble indiquer que cet accepteur est plus fortement adsorbé à température élevée. Il est certain que tout dépend de la zone de température choisie et qu'à de plus hautes températures cet ordre décroîtrait, comme l'ont signalé Van Mechelen et Jungers ([15]).

Nous avons établi que l'hydrogène ne peut déplacer l'accepteur de la surface catalytique, puisque $n(A)$ est toujours nul quelle que soit la pression initiale : ceci indique clairement que l'hydrogène et l'accepteur ne sont pas fixés sur les mêmes « sites » de la surface.

Il n'y a pas non plus déplacement de l'accepteur par le produit de la réaction : c'est donc que l'accepteur est beaucoup plus fortement adsorbé que l'alcool correspondant.

Ceci est en accord avec les observations de Thonon et Jungers ([14]) qui mettent en évidence la supériorité du coefficient d'adsorption des cétones sur celui des alcools dans la déshydrogénation de ces derniers. Il y a également analogie avec le comportement de l'éthane vis-à-vis de l'éthylène.

Dans le dernier chapitre de ce travail, nous décrirons un mécanisme réactionnel qui semble en bon accord avec les faits ci-dessus.

Energie d'activation. — Après l'ordre de la réaction, la plus utile des données que procure l'étude cinétique est la valeur de l'énergie d'activation qui détermine la variation de la vitesse avec l'élévation de la température.

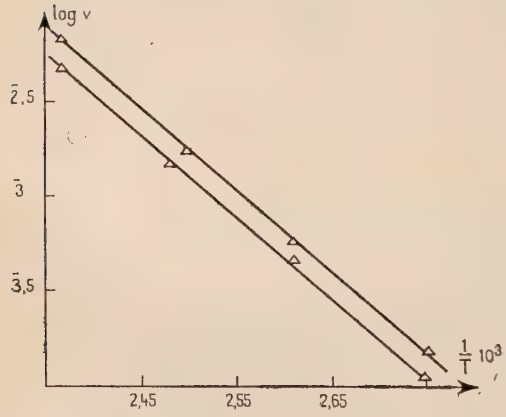


Fig. 3.

La loi d'Arrhenius, on le sait, s'exprime par :

$$k = Ae^{-E/RT},$$

k étant la constante de vitesse, e l'énergie d'activation et A, facteur de fréquence, est égal à PZ_0 : Z_0 est le nombre des collisions par unité de temps, calculé d'après la théorie cinétique, et P est le facteur stérique, en rapport avec la géométrie de la molécule.

Pour déterminer E on trace la courbe $\log k = f(1/T)$ dont la pente, égale à E/2,303 R, conduit à la valeur de E.

Dans les régions d'ordre zéro, la valeur de la vitesse est numériquement égale à la constante de vitesse, si on l'exprime en mole.minute^{-1}. $m(\mathrm{Ni})^{-1}$.

Nous avons donc calculé les vitesses initiales v en unités ci-dessus (toutes corrections faites). On a adopté pour R la valeur 1,986 cal. deg^{-1}. mole^{-1}.

Les résultats sont consignés dans le tableau IX et les courbes représentatives correspondent respectivement à la méthyl-isobutyl cétone (fig. 3), et à la méthyl-éthyl cétone (fig. 4).

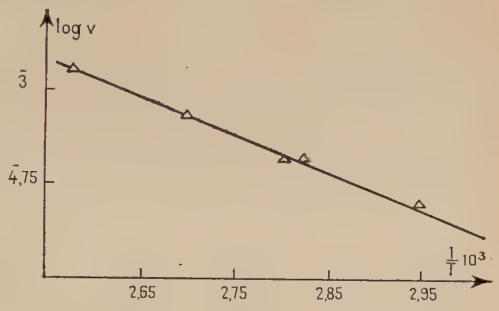


Fig. 4.

Tableau IX

N°	Quantité cétone (cm^3)	m g	Δp 15 min	V(H_2) corr. (lit.)	v	log v	$t°$ C	$\frac{1}{T} \times 10^3$
72	400	1,98	140	10,77	0,0162	$\bar{2}$,209	150	2,364
73	400	4,20	86	6,96	0,00494	$\bar{3}$,694	130	2,480
74	400	9,45	55	4,962	0,00156	$\bar{3}$,195	110	2,610
75	400	20,2	27	2,433	0,00036	$\bar{4}$,550	90	2,753
76	200	1,40	51	10,76	0,0228	$\bar{2}$,358	150	2,354
77	200	3,75	29	6,462	0,00506	$\bar{3}$,709	127	2,500
78	200	6,75	21	4,91	0,00218	$\bar{3}$,338	110	2,610
79	200	18,0	12	2,963	0,00049	$\bar{4}$,960	90	2,753
80	100	15,4	19,9	11,86	0,00115	$\bar{3}$,061	115	2,578
81	100	13,1	9	5,95	0,00067	$\bar{4}$,830	85	2,792
82	100	13,7	10	6,67	0,00072	$\bar{4}$,858	82	2,818
83	100	12	5	3,57	0,00044	$\bar{4}$,647	59	3,011
84	100	15,6	5,25	3,80	0,00036	$\bar{4}$,557	55	3,050

Les essais 72 à 79 ont été effectués avec la méthyl-isobutyl cétone, et les suivants avec la méthyl-éthyl cétone. Nous avons trouvé respectivement 19 500 cal et 5 000 cal.

La série d'essais sur la méthyl-isobutyl cétone montre bien que la

valeur de l'énergie d'activation ne dépend pas des conditions opératoires : la vitesse est plus élevée pour les essais effectués sur 200 cm^3, mais les deux droites de la figure 3 sont parallèles (dans la limite des erreurs d'expériences). Enfin les courbes $\log v = f(1/T)$ sont bien des droites, ce qui prouve que la valeur de E est indépendante de la température.

La variation de l'énergie d'activation avec la structure moléculaire nous a paru suffisamment marquée pour légitimer un examen plus approfondi et l'extension à d'autres cétones.

Nous avons donc étudié la méthyl-propyl cétone et la diéthyl cétone. On a utilisé des produits dont les points d'ébullition étaient :

— Me CO.Pr. : Eb/743 = 100°6-100°8,
— Et.CO Et. : Eb/740 = 100°-100°4.

Les résultats de leur étude sont consignés dans le tableau X.

Il était intéressant d'étudier également des cétones de structure plus ramifiée. Ces dernières étant aussi destinées à d'autres travaux dans le laboratoire, il était souhaitable de disposer d'une méthode générale de préparation, permettant aussi bien l'obtention de composés carbonylés à fonction complexe. Aussi avons-nous mis en œuvre à cette fin la synthèse organo-cadmienne. Ces travaux ont été publiés ailleurs ([24]). Aussi ne donnerons-nous ici que le résultat des hydrogénations de 2 cétones ainsi obtenues, l'isobutyl-tertiobutyl cétone ($C_9H_{18}O$) et l'éthyl-néopentyl cétone ($C_8H_{16}O$).

Tableau X

Cétone	Zone de température	Énergie d'action (calc.)
Méthyl-propyl-cétone	80-125°	9 300
Diéthyl-cétone	110-160°	10 100
Isobutyl-tertiobutyl-cétone. . . .	145-170°	13 700
Éthyl-néopentyl-cétone.	125-180°	14 400

En rapprochant ces résultats de ceux relatifs à la méthyl-éthyl cétone et à la méthyl-isobutyl cétone, on constate qu'il ne semble pas y avoir de relation simple entre la structure de ces cétones et l'énergie d'activation de leur hydrogénation.

([24]) R. Heilman et G. de Gaudemaris, *Comptes Rendus*, 1951, **233**, 874 ; R. Heilman, G. de Gaudemaris et R. Heindl, *id.*, **235**, 544.

CHAPITRE III

Hydrogénation des cétones éthyléniques.

Les nombreux travaux effectués, se rapportant à cette question, ont porté sur l'étude de la sélectivité de la réaction aussi bien que sur l'influence de la structure moléculaire sur la vitesse de réaction.

En ce qui concerne le premier point, le tableau I révèle les contradictions que l'on observe dans le cas de l'oxyde de mésityle. Les faits ne sont pas moins obscurs dans le cas de la benzylidène acétone, des cétones terméniques, etc...

Il est possible de se faire *a priori* une idée des facteurs qui peuvent influencer la sélectivité de la réaction, dont le plus évident — mais non le seul — est assurément l'acido-alcalinité du milieu réactionnel.

Dès 1938, Foresti ([25]) montrait que le cyclo-hexène peut être hydrogéné en milieu de *p*H 2, alors que l'acétone ne peut réagir dans les mêmes conditions.

Les deux brevets récents, mentionnés au tableau I ([4]) et ([5]) indiquent tous d'opérer dans des conditions neutres ou légèrement acides. Nous pouvons rapprocher de ceci nos propres essais effectués avant que nous n'ayons eu connaissance de ces brevets, dans lesquels nous utilisions un nickel de Raney lavé à l'acide acétique dilué, pour éliminer, pensions-nous toute trace de soude provenant de la préparation.

Tout récemment, Cornubert ([26]) a montré que l'addition au nickel de Raney de certains agents de « contrainte » : HCl, CO_2, $CHCl_3$, $C_2H_4Br_2$ (tous acides ou susceptibles de libérer un acide halogéné par réaction sur le nickel), permettait d'obtenir le composé carbonylé avec un bon rendement.

Il est donc parfaitement clair que la présence d'acide dans le milieu réactionnel inhibe l'hydrogénation du groupe carbonyle tout en laissant celle de la double liaison éthylénique se poursuivre normalement.

Dans ces conditions, il nous a paru intéressant d'étudier de façon moins empirique l'influence de l'acido-alcalinité sur ces deux fonctions *prises isolément*.

Pour définir l'acidité des milieux réactionnels nous avons tiré parti du fait que les *p*H-mètres à électrodes de verre fonctionnent parfaitement en milieu non aqueux. Il est bien entendu que les valeurs que l'on

---

([25]) Foresti, *Chemica Industria*, 1936, **20**, 250.

([26]) Cornubert et coll., *Comptes Rendus*, 1952, **324**, 2324 et *Bull. Soc. Chim.*, 1952, 399.

trouvera plus loin ne correspondent pas aux *p*H vrais, de la solution, mais ne constituent qu'une évaluation de l'état d'ionisation du milieu.

La mise au point de l'appareillage nécessaire à ces mesures d'alcalinité en cours d'hydrogénation a été délicate.

La fragilité de l'électrode de verre nous contraignant à opérer à la température ordinaire et à la pression atmosphérique, l'appareil était composé de :

a) Une burette à gaz, à niveau de mercure : elle était graduée de 0 à 250 cm³, en centimètres cubes, avec possibilité d'apprécier le quart de centimètre cube. Le flacon à mercure, suspendu à un câble, coulissait sur une glissière dans une position favorable aux lectures, et sa hauteur était commandée par un petit treuil à main.

b) Le récipient à réaction était un ballon à 4 tubulures latérales, dont le col portant un agitateur hélicoïdal entièrement en verre rodé. L'expérience nous a montré que ce type d'agitateur, convenablement lubrifié, est tout à fait étanche, au point de permettre son utilisation sous pression réduite.

Les tubulures latérales portaient :

1° L'électrode verre.

2° L'électrode à calomel : la liaison étant effectuée par du chlorure de potassium saturé, retenu par une plaque de verre fritté de porosité n° 4.

3° Une gaine thermométrique et une burette à liquide, ou deux burettes identiques. Ces dernières étaient construites de façon à permettre l'introduction de réactifs liquides sans modification de volume gazeux.

Dans la plupart des essais, au début de la manipulation, on introduisait le catalyseur en suspension alcoolique dans le ballon, puis on purgeait soigneusement l'air de l'appareil et amenait à l'équilibre par 10 minutes d'agitation en atmosphère d'hydrogène. Au bout de ce temps, on introduisait l'accepteur d'hydrogène et mettait en route l'agitateur. Puis on notait à intervalle régulier le volume absorbé et l'indication du *p*H-mètre. Ce dernier appareil était du type à lecture directe, choisi en raison de la rapidité de ses mesures, qui est supérieure à celle des instruments potentiométriques.

L'hydrogénation étant ainsi conduite à pression constante, les valeurs de l'ordre trouvées se rapportent à l'accepteur d'hydrogène.

Hydrogénation de la liaison éthylénique. — Les accepteurs utilisés étaient le *d*-limonène (Eb = 175°-176°/744 mm : $n_D^{20} = 1{,}4736$) obtenu par rectification de l'hydrocarbure commercial en atmosphère de gaz carbonique, et l'heptène-1. Ce dernier était obtenu, d'après Kistiakowsky ([27]), par action du bromure d'allyle sur le bromure de *n*-butyl-

([27]) Kistiakowski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, **58**, 140.

magnésium. On obtenait avec un rendement de 40 p. 100 un produit passant à 91°-92°/744 mm : $n_D^{20} = 1{,}5018$. Le limonène a été étudié par Smith, mais non l'heptène que nous avons voulu préparer car sa structure moléculaire se rapproche de celle des cétones non saturées aliphatiques que nous avions l'intention d'étudier.

Dans tous les essais qui vont suivre, la solution de l'accepteur était diluée (0,05 M à 0,5 M) afin de réduire au minimum l'effet du changement de la structure de l'accepteur sur les propriétés du milieu.

Hydrogénation à pH contrôlé. — Le problème était ici de maintenir le *p*H constant, mais les solutions tampon organiques préparées à cet effet n'ayant pas donné les résultats escomptés, il nous a fallu utiliser de la soude N/20 dans l'alcool méthylique. Nous l'ajoutions de temps à autre à l'aide de la burette spéciale pour maintenir constant le *p*H qui tendait à baisser d'autant plus rapidement que la valeur choisie en était initialement plus élevée. Le tableau XI résume nos essais ainsi effectués. La courbe de la figure 5 met en évidence la variation de la constante de vitesse avec le *p*H.

La partie correspondant aux *p*H 8 et 8,5 a été tracée à l'aide d'autres essais, effectués sans addition de soude, que nous ne pouvons donner ici, faute de place.

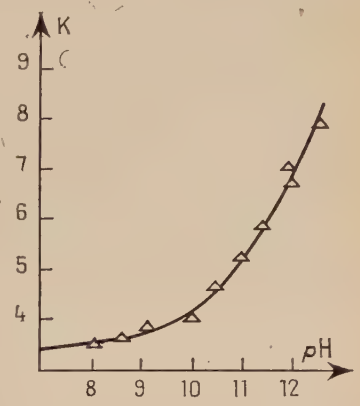


Fig. 5.

Tableau XI

N°	*m* g	Concentration accepteur	*p*H	cm³/mn/g *k*
96	0,43	0,05 M	9,2	3,9
97	0,41	0,05 M	10,2	4,3
98	0,44	0,05 M	11,2	5,2
99	0,40	0,05 M	11,4	5,9
100	0,38	0,05 M	12	7,3
101	0,51	0,05 M	12,4	7,8
102	0,44	0,05 M	12,6	8,3
103	0,24	1 M	12	10,1
104	0,12	0,05 M	12	3
105	0,23	0,05 M	12	5,8

Avant de chercher une explication à cette influence de la soude, il y a lieu de se rappeler en quoi réside essentiellement la différence entre l'hydrogénation d'accepteurs purs, comme au chapitre précédent, et d'accepteurs en solution diluée. Dans le cas où l'accepteur couvre toute la surface du catalyseur (ordre par rapport à l'accepteur nul : ce qui est pratiquement de règle dans l'hydrogénation des composés purs) la vitesse de la réaction doit être proportionnelle à la surface, c'est-à-dire à la masse du catalyseur. Donc les constantes de vitesses doivent être indépendantes de cette masse. Tout écart à cette relation implique nécessairement une variation de l'ordre par rapport à l'accepteur.

Au lieu de cela, dans les essais en solution diluée auxquels nous avons fait allusion ci-dessus et dans lesquels nous n'ajoutions pas de soude, la vitesse croissait beaucoup moins vite que la masse du catalyseur, pour arriver à une sorte de « saturation ». Cela signifie que lorsqu'on augmente la surface du catalyseur offerte à l'adsorption, une partie de celle-ci reste dégagée d'accepteur. Ce comportement est expliquable sur la base d'une réaction réversible entre le catalyseur et l'accepteur (réaction pouvant être décrite par un des isothermes habituellement rencontré en adsorption liquide-solide).

On peut dire également que pour une concentration donnée en accepteur dans la phase liquide, la fraction de surface couverte est inversement proportionnelle à la masse du catalyseur.

Augmenter la masse du catalyseur pour une concentration donnée de l'accepteur en solution diluée revient donc à faire augmenter l'ordre par rapport à ce dernier. Augmenter la concentration de l'accepteur pour une masse donnée de catalyseur revient à faire diminuer l'ordre par rapport à l'accepteur jusqu'à la valeur zéro, naturellement obtenue si l'on emploie l'accepteur pur.

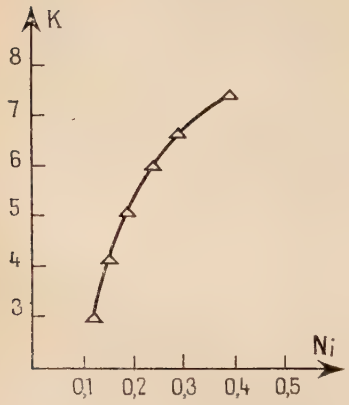


Fig. 6.

Il faut bien distinguer entre ces effets obtenus en solution plus ou moins diluée et la « saturation » en catalyseur observée avec le produit pur, dont nous proposerons au chapitre IV une explication.

Quelle est alors la modification introduite par la présence de la soude? La courbe de la figure 6 permet de se rendre compte que la vitesse de la réaction croît bien également avec la concentration en catalyseur.

Par contre on n'observe plus la saturation habituelle. L'alcali inter-

vient donc d'une manière quelconque pour augmenter artificiellement la surface catalytique : de la sorte, même aux faibles concentrations en accepteur la surface reste couverte par celui-ci.

Dans ces conditions, il semble justifié d'attribuer la proportion par la soude à une activation de la surface catalytique, et non à une exaltation des aptitudes réactionnelles de l'accepteur.

Hydrogénation du groupe carbonyle. — L'activation du nickel de Raney par la soude a été mise en évidence par Delépine ([28]). L'utilisation de la triéthylamine dans le même but a été également signalée ([19]) ([29]). Au contraire, l'inhibition de la réaction par les acides semble bien établie par le travail de Foresti.

Nous nous sommes proposé de préciser l'influence de l'acido-alcalinité du milieu sur la réduction de la fonction cétone.

1° ***Antérieurement aux essais effectués dans l'appareillage spécial,*** nous avions procédé à quelques essais qualitatifs, dans le but de nous rendre compte de la grandeur de l'activation observée et de l'influence de la soude sur l'ordre de la réaction. La cétone choisie était la méthyl-éthyl cétone, la méthyl-isobutyl cétone ne s'hydrogénant que très lentement dans ces conditions. Nous prenions 50 cm³ de l'accepteur à 22°-25°, sous 5 kg/cm² de pression initiale : la soude utilisée était N/2 alcoolique (cf. tableau XII).

Tableau XII

N°	cm³ NaOH	*m* g	$k.10^4$	Ordre
106	0	3,33	1,42	1
107	0,5	5,1	4,25	1
108	1	1,90	8,22	Supérieur à 1
109	1	3,97	6,43	Voisin de 1
110	2	2,01	23,7	Supérieur à 1

La constante de vitesse du premier ordre était calculée dans le cas de courbes $\log P_0/p = f(t)$; non linéaires (essais 108, 109 et 110) à l'aide de la tangente à l'origine.

L'addition de soude augmente donc énormément la vitesse, mais en modifiant la valeur de l'ordre : cette modification est combattue par l'usage d'une plus grande quantité de catalyseur.

([28]) Delépine et Horeau, *Comptes Rendus*, 1935, **201**, 1301 et *Bull. Soc. Chim.*, 1937, **4**, 31.

([29]) Adkins et Bilika, *J. Am. Chem. Soc.*, 1948, **70**, 4118.

Du point de vue pratique, il y aurait donc intérêt, lorsqu'on désire utiliser la promotion alcaline pour hydrogéner rapidement une cétone, à opérer à pression plus élevée.

2° ***Hydrogénation à pH contrôlé.*** — Ces essais sont rapportés au tableau XIII. La cétone était ici à défaut de méthyl-isobutyl cétone, la méthyl-propyl cétone, utilisée en raison de sa facile purification par l'intermédiaire de son dérivé bisulfitique. Il était en effet indispensable de procéder à une telle purification, car les cétones d'origine naturelle contiennent fréquemment des composés acides. Le produit utilisé distillait à 100,6-100,8 sous 743 mm.

Tableau XIII

N°	*m* g	Accepteur mole.10^3	Concentration accepteur	Vitesse cm^3/min	k $cm^3.min^{-1}$ g^{-1} Ni	*p*H
111	0,29	1	0,1 M	Néant	—	8,5
112	0,32	1	*Id.*	Néant	—	9
113	0,25	1	*Id.*	0,53	2,1	9,5
114	0,23	1	*Id.*	0,76	3,25	11
115	0,37	1	*Id.*	2,05	5,55	11,7
116	0,17	1	*Id.*	1,05	5,98	12
117	0,24	1	*Id.*	1,4	5,70	12
118	0,27	1	*Id.*	1,55	5,75	12
119	0,36	2	0,2 M	2,7	7,35	12
120	0,30	1	0,1 M	1,15	3,8	12,4
121	0,22	5	0,5 M	2,1	9,2	12
				1	4,4	Puis 10
122	0,78	1	0,1 M	5,53	7,1	12,3
				1,2	1,55	Puis 10
123	0,28	1	*Id.*	0,75	2,6	10
				1,24	4,35	Puis 12
124	0,40	1	*Id.*	1	2,5	10
				1,27	3,12	Puis 12
125	0,36	3	0,3 M	1,45	4	10
				2,05	5,6	Puis 12
				3,25	6	12
126	0,35	1	0,1 M	0,70	1,2	Puis 10
				2	3,8	Puis 12
				1,7	3,6	10
127	0,50	2	0,2 M	2,7	5,6	Puis 12
				1,3	2,7	Puis 10

L'hydrogénation de ce composé carbonylé étant nettement plus lente que celle du limonène dans les mêmes conditions, nous avons dû opérer en milieu un peu plus concentré. La solution originale, dont on prenait un volume déterminé pour l'amener à 100 cm^3, était M au lieu de M/2. La soude utilisée était N/20 dans le méthanol, et pour ramener le *p*H

au-dessous de sa valeur normale 8,5-9, on utilisait de l'acide acétique également N/20 dans le méthanol, fraîchement préparé.

Observons tout d'abord que la réaction ne procède pas à *p*H inférieur à 9. Ceci est très net, et indépendant des concentrations respectives de catalyseur et de cétone. Nous ne saurions cependant généraliser sans renseignements complémentaires, car il ne faut pas perdre de vue que ce résultat dépend évidemment :

a) de la cétone,

b) de sa dilution dans l'alcool et de la température.

En ce qui concerne le premier point, nous avons pu observer que l'acétone s'hydrogène très lentement dans les mêmes conditions à *p*H 8,8, mais ne semble pas être susceptible de le faire au-dessous de cette valeur. La méthyl-éthyl cétone n'a pu être hydrogénée à un *p*H inférieur à 9,2, même sous 5 kg/cm² de pression (*). Par contre, l'une et l'autre de ces cétones s'hydrogènent (**) en solution à 20 p. 100 dans l'alcool, sous 5 kg/cm² en présence d'une solution tampon à l'acétate de diéthylaminoéthanol, qui fixe le *p*H à 7,75. Ce tampon semble donc exercer une activité promotrice indépendante de l'acidité propre qu'il communique au milieu, ce qui a contribué à nous le faire écarter.

Il semble donc bien qu'aucune cétone ne puisse être hydrogénée à la température ordinaire au-dessous de *p*H 8,5 à 9.

Quant à la dilution dans l'alcool, nous savons qu'elle active la réduction des cétones. Enfin, la température a une action, car il n'est pas douteux que son élévation permette d'effectuer des hydrogénations irréalisables à froid, même à de faibles alcalinités : le nickel de Raney, on le sait, catalyse la réduction de tous les composés carbonylés à des températures plus ou moins élevées ; nous ne voyons pas le moyen de procéder aux mesures d'acido-alcalinité avec une électrode de verre à plus de 100° par exemple, et les températures élevées ont échappé à notre examen.

La courbe de la figure 7 montre la variation de la constante de vitesse avec le *p*H. Sa pente au-dessus de *p*H 11 est nettement plus forte qu'avec le limonène, la plus grande différence entre les deux cas résidant évidemment dans la brusque annulation de l'ordonnée vers *p*H 8,5-9.

En ce qui concerne l'influence de l'alcali, on remarque immédiatement la constance approximative des valeurs de k à *p*H donné, qui fait prévoir pour cet ordre une valeur certainement faible. Effectivement, les résultats du tableau XIII mettaient en évidence une diminution de

---

(*) Le *p*H d'une suspension de nickel dans la méthyl-éthyl cétone est précisément de 9,2.

(**) Lentement du reste ($k = 0{,}8$).

cet ordre, normalement égale à l'unité (chapitre précédent) à basse température et basse pression. De plus, les courbes de la figure 8, représentant la variation de k en fonction de la concentration en cétone, montrent une pente moindre et une tendance à la saturation plus rapide que dans le cas du limonène, ce qui indique un ordre plus proche de zéro.

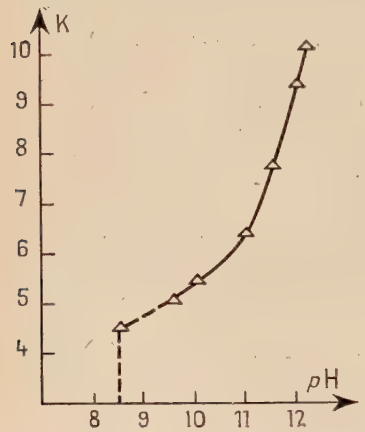


Fig. 7.

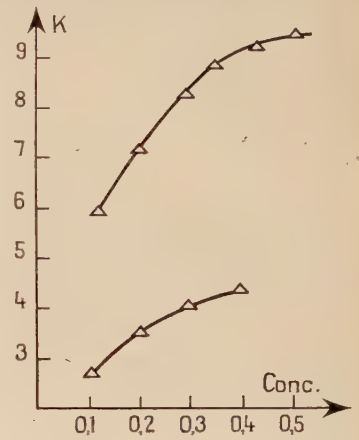


Fig. 8.

D'autre part, cette saturation est nettement moins rapide à pH 12 qu'à pH 10, ce qui semble montrer que l'alcali active la surface catalytique et non l'accepteur.

Ceci peut être mis en évidence d'une façon supplémentaire à l'aide des essais 121 et suivants où, après hydrogénation de 1/100 de mole de méthyl-propyl cétone à un pH déterminé, on introduisait à nouveau une quantité équivalente de cétone, que l'on hydrogénait à une valeur du pH moindre, ou au contraire, plus élevée.

Ces essais montrent bien que la vitesse obtenue en seconde étape n'est jamais égale à celle que l'on aurait observée en premier lieu, au même pH. On constate aussi que la promotion alcaline n'est pas réversible, c'est-à-dire que l'on ne peut reproduire la vitesse initiale après une modification transitoire du pH. Il faut donc en conclure que les agents qui permettent cette modification modifient en même temps la surface catalytique, et non la structure moléculaire de l'accepteur : dans ce dernier cas, en effet, après introduction d'une nouvelle quantité de cétone, on ne voit pas comment la vitesse pourrait se ressentir d'une variation antérieure de pH (*).

(*) On ne saurait pas davantage invoquer la « fatigue » du catalyseur pour expliquer sa baisse d'activité, car il est possible d'hydrogéner beaucoup plus de 0,03 mole de méthyl-propyl cétone à vitesse sensiblement constante.

Signalons enfin que l'on ne peut dépasser un pH de 12,4 (essai 120), quelle que soit la quantité de soude ajoutée. La vitesse observée est alors moindre. Cette observation corrobore celle de Van Mechelen et Jungers ([15]), qui trouvaient une valeur optima à la quantité de soude nécessaire à la promotion du nickel et du cuivre de Raney.

Résumé des résultats précédents. — Nous avons étudié l'activation de la réaction sous l'influence de l'alcali. Cette activation se manifeste aussi bien dans l'hydrogénation de la double liaison éthylénique que dans celle du groupe carbonyle, où elle est toutefois plus marquée. La différence essentielle entre le comportement de ces deux fonctions réside dans le fait que l'hydrogénation du groupe carbonyle n'a pas lieu en dessous de pH 8,5-9, alors que celle de la liaison éthylénique peut se poursuivre avec une vitesse appréciable en dessous de pH 5.

Nous pensons avoir montré que cette promotion de la réaction repose sur une activation de la surface catalytique et non de l'accepteur ; cette hypothèse est étayée par les faits suivants :

a) Cette promotion est observée dans l'hydrogénation d'accepteur de nature bien différente.

b) La diminution de l'ordre par rapport à l'accepteur en présence de soude ne s'explique guère que par une modification de la surface catalytique, correspondant à une augmentation de celle-ci.

c) De même la variation de la vitesse avec les changements alternés du pH est attribuable à une attaque de la surface catalytique.

Sélectivité de l'hydrogénation catalytique des cétones éthyléniques. — *L'influence de l'acido-alcalinité étant éclaircie*, nous pensons que sont désormais bien précisées les conditions de sa mise à profit dans la préparation d'une cétone saturée à partir d'une cétone éthylénique : il suffira d'opérer en milieu neutre ou légèrement acide.

Pratiquement, un tel résultat sera obtenu par addition de composés légèrement acides (brevets cités au tableau I ([4]), ([5])), ou pouvant libérer un acide (travaux de Cornubert ([25]), ([26])), soit enfin par lavage du catalyseur avec un acide très dilué, la quantité d'acide retenu étant suffisante (nos propres essais).

Comment expliquer les résultats divergents des auteurs cités au tableau I ?

a) Le choix de l'alcool comme solvant est peu indiqué quant au résultat espéré, car nous avons pu établir que ce composé active considérablement la réduction du groupe carbonyle.

b) Certains auteurs ([6]), ([25]), ([26]), utilisent des proportions vraiment exagérées de catalyseur ; allant jusqu'à 50 p. 100 du poids de l'accepteur. Il est évident que dans de telles conditions les conclusions de notre étude ne sont plus applicables. On conçoit que si le catalyseur est en tel excès, une partie de sa surface puisse rapidement devenir disponible

pour la réduction du groupe carbonyle qui, en milieu alcoolique et surtout en présence de soude, peut alors procéder avec une rapidité appréciable.

Nous allons montrer maintenant comment les résultats de notre travail peuvent apporter une autre solution à ce problème de l'hydrogénation sélective des cétones éthyléniques en cétones saturées.

a) L'ordre par rapport à l'hydrogène dans la réduction de la double liaison éthylénique est égal à l'unité, alors qu'il est fréquemment nul dans celle des cétones. Ceci indique que l'élévation de la pression ne peut que favoriser l'hydrogénation de la double liaison éthylénique, au détriment de celle de la fonction cétone.

b) L'énergie d'activation dans la réduction de la méthyl-isobutyl cétone, par exemple, est supérieure à celle de l'hydrogénation des doubles liaisons éthyléniques ([10]) : il vaudra donc mieux opérer à température aussi peu élevée que possible.

c) Il faudra utiliser peu de catalyseur (2 à 5 p. 100 par exemple) et, si possible, ne pas employer de solvant.

Notre opinion est qu'il est possible d'obtenir, dans ces conditions, un rendement quantitatif en méthyl-isobutyl cétone, par exemple, à partir de l'oxyde de mésityle, sans addition d'aucun agent de contrainte.

Pour le démontrer, il était nécessaire d'analyser avec précision le mélange obtenu après addition de la quantité théorique d'hydrogène. Les corps susceptibles d'être en présence sont :

(I) L'oxyde de mésityle :

$$Eb/742 = 127^{\circ}\text{-}129^{\circ} \; ; \; n_D^{20} = 1{,}4552.$$

(II) La méthyl-isobutyl cétone :

$$Eb/748 = 114^{\circ}4\text{-}114^{\circ}5 \; ; \; n_D^{20} = 1{,}4552.$$

(III) Le méthyl-isobutyl carbinol :

$$Eb/752 = 131^{\circ}\text{-}131^{\circ}5 \; ; \; n_D^{20} = 1{,}4112.$$

(IV) Le méthyl-4 pentène 3 ol-2 :

$$Eb/757 = 130^{\circ}\text{-}131^{\circ}5 \; ; \; n_D^{20} = 1{,}4343.$$

La présence de (IV) n'a jamais été signalée dans le produit d'hydrogénation de (I). Au reste l'hydrogénation des composés carbonylés non saturés ne donne que très rarement l'alcool correspondant ([30]). L'analyse du mélange des trois autres corps est très difficile : elle se trouve fort heureusement simplifiée du fait que le problème est limité à la recherche de petites quantités de cétone éthylénique dans une cétone saturée.

Ce problème a été résolu de la façon suivante.

([30]) Adkins, Burgoyne et Sneider, *id.*, 1950, **72**, 2626.

Détermination de l'oxyde de mésityle. — La bromométrie ne nous a donné que de très mauvais résultats ([31]) : la fixation du brome va trop loin et porte vraisemblablement également sur la cétone saturée.

La faible valeur du coefficient d'extinction moléculaire des cétones saturées dans l'ultra-violet, comparée à sa très forte valeur dans le cas des cétones éthyléniques, suggère immédiatement une méthode de dosage.

Nous avons étudié dans le détail ce dosage qui est d'ailleurs susceptible d'autres applications et l'avons publié ailleurs ([32]).

Dosage de l'alcool saturé. — La méthode classique d'acétylation pyridinée ne donne pas de bons résultats, sans doute à cause de la trop faible valeur de la teneur en alcool ([33]).

Parmi les techniques de micro-dosage des alcools, nous avons choisi une méthode toute récente ([34]) qui repose sur la coloration du complexe formé par l'ion cérique en présence des alcools. Il a fallu en modifier le mode opératoire car le mélange à analyser n'est que très peu soluble dans l'eau. Nous avons trouvé que le mélange dioxanne-eau à 50 p. 100 est un solvant parfaitement approprié.

Les mesures étaient effectuées à l'aide du colorimètre « Congo » de Jobin et Yvon. La faible épaisseur des cuves (1 cm) ne permettait pas de doser avec certitude des teneurs en méthyl-isobutyl carbino inférieures à 0,5 p. 100. A l'aide de cuves de plus grande dimension, l'on pourrait vraisemblablement améliorer la sensibilité de la méthode.

Le mode opératoire était le suivant : on prélevait une quantité du mélange (équivalente à 5 mg d'alcool au moins) soigneusement pesée, que l'on diluait à 2 cm^2 avec le solvant dioxanne-eau ; puis on y ajoutait 1 cm^3 du réactif (nitrate double de cérium et d'ammonium à 20 p. 100 dans l'acide nitrique 4 N) et la mesure était effectuée après 10 minutes d'attente. Le témoin était préparé à l'aide du réactif et du solvant ; il faut l'utiliser entre la dixième et la trentième minute (température ambiante $= 25°$).

Cette méthode est très commode et très précise, et mérite d'être plus souvent appliquée. Nous avons vérifié que le résultat des mesures effectuées comme ci-dessus n'est pas affecté par la présence de cétone saturée et d'oxyde de mésityle, même en proportion très importante.

Nos essais d'hydrogénation de l'oxyde de mésityle ont été effectués à la température ambiante. Ils ont montré que :

([31]) VOMAR et SANDALL, *Bull. Soc. Chim.*, 1926, **37**, 1505 ; DUPUISSOIS, *id.*, 1937, **4**, 198.

([32]) J.-M. BONNIER et G. DE GAUDEMARIS, *Bull. Soc. Chim.*, 1954, 997.

([33]) SIGGIA, *Quantitative analysis Organic, via functionnals groups*, Wiley, N. Y., 1949, 4.

([34]) REID, TURELOVE, *Analyst*, 1952, **77**, 325.

— l'ordre est nul par rapport à l'oxyde de mésityle ;
— l'ordre par rapport à l'hydrogène est voisin de l'unité ;
— la vitesse est sensiblement proportionnelle à la masse de catalyseur (entre 1 et 6 p. 100 de ce dernier) ;
— on observe une brisure très nette de la courbe représentative de la chute de pression en fonction du temps, après l'absorption de la quantité d'hydrogène correspondant à l'hydrogénation de la double liaison : la vitesse devient alors très lente.

Avant d'interpréter les résultats de l'analyse du produit de l'hydrogénation ainsi conduite, il y a d'abord lieu de noter que la méthyl-isobutyl cétone utilisée (purifiée comme au chapitre premier) contient une faible proportion d'oxyde de mésityle, dont la teneur, estimée par la méthode spectrophotométrique, est de l'ordre de 0,5 p. 100.

La teneur moyenne du produit de l'hydrogénation $P_0 = 150$ kg/cm², $m(\text{Ni}) = 5$ p. 100 est beaucoup plus faible (inférieure à 0,01 p. 100). Notre procédé conduit donc à une méthyl-isobutyl cétone plus pure que le produit commercial.

La teneur en alcool, déterminée comme ci-dessus, est inférieure à 0,5 p. 100.

Compte tenu de la précision de nos mesures, on peut conclure que l'hydrogénation ainsi conduite est *parfaitement sélective*.

Pour obtenir un rendement quantitatif en méthyl-isobutyl cétone à partir de l'oxyde de mésityle, il suffira d'opérer sous pression, à froid, sans solvant, et avec une faible concentration en catalyseur.

Si on désire augmenter le rendement horaire, il faudra élever la température, mais il y aura sans doute lieu de contrôler l'acido-alcalinité de la façon vue plus haut.

La question de la sélectivité de l'hydrogénation semble donc bien élucidée.

CHAPITRE IV

Interprétation des faits observés.

Nous avons, dans notre introduction, exposé les deux principales sources d'intérêt de l'étude cinétique de l'hydrogénation catalytique des cétones.

Il s'impose maintenant de dégager la signification des faits observés dans les chapitres précédents.

Du point de vue de l'utilisateur, la mise en évidence d'un ordre zéro par rapport à l'hydrogène, lui indiquera qu'il est inutile d'augmenter la pression au-dessus de la valeur que nous avons appelée « pression

critique » : cela n'apporterait, en effet, aucun gain de vitesse, mais il faut noter que :

— si l'on utilise un appareillage à volume constant, il ne faudra pas laisser la pression tomber au-dessous de la valeur critique,

— si on utilise un appareillage à pression constante, il suffira d'atteindre la pression critique et de la maintenir. La concentration en catalyseur devra être contrôlée, car elle influe sur la valeur de la pression critique.

La température devra être telle que l'on atteigne la valeur pour laquelle $n(H_2) = 0$. Si l'on désire s'affranchir du contrôle de la concentration en catalyseur, on adoptera une température plus élevée en tenant, bien entendu, compte de la stabilité du catalyseur et des produits.

Il est vrai que l'hydrogénation des cétones en alcools tend à disparaître de la pratique industrielle, car l'évolution de la chimie appliquée est telle que l'on prépare plus volontiers aujourd'hui les cétones à partir des alcools que l'inverse ! Cependant, il n'en sera peut-être pas toujours ainsi et, en tout cas, les conclusions de ce travail restent applicables aux composés carbonylés à fonction complexe, à l'étude desquelles les présentes recherches ne constituent, dans notre pensée, qu'un préambule nécessaire.

C'est ainsi que nous avons pu proposer une méthode d'hydrogénation sélective des cétones éthyléniques en cétones saturées, plus simple que les procédés habituels.

Quant au mécanisme de la réaction, il est permis de formuler, sur sa nature, quelques hypothèses en bon accord avec les faits observés.

Rappelons d'abord quelques principes communs à toutes les réactions de la catalyse hétérogène.

Il est classique de décomposer les réactions de cette espèce en étapes successives.

(I) Diffusion des réactants vers la surface catalytique.
(II) Adsorption des réactants.
(III) Réaction sur la surface.
(IV) Désorption des produits de la réaction.
(V) Diffusion de ces produits loin de la surface.

La vitesse de la réaction globale sera sensiblement celle de la plus lente de ces étapes.

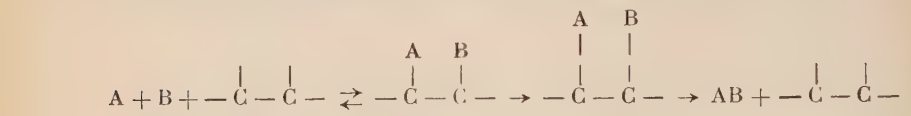
Les étapes (I) et (V) bien que plus importantes en phase liquide qu'en phase gazeuse, ne seraient à prendre en considération que dans le cas de réactions très rapides, par exemple à température très élevée.

Les étapes (II) et (IV) mettent en jeu des énergies d'activation souvent importantes, et sont vraisemblablement les étapes les plus lentes. Comme il est en général malaisé de séparer les étapes (III) et (IV), on

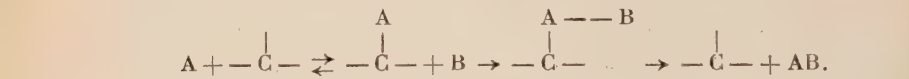
a pris l'habitude de considérer comme une étape unique la réaction (III) et la désorption (IV) ([35]).

Deux mécanismes différents de cette étape unique ont été proposés ([36]).

A) Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood, qui suppose une réaction entre deux molécules fixées côte à côte sur la surface :



B) Le mécanisme de Rideal-Eley, qui suppose une réaction entre une molécule adsorbée et une molécule non adsorbée :



Dans quelle mesure nos résultats confirment-ils l'un ou l'autre de ces mécanismes ?

Nous ne prendrons ici en considération que les faits se rapportant aux domaines de pression et de température où les deux ordres par rapport à l'accepteur et par rapport à l'hydrogène sont nuls.

1° Un mécanisme du type Rideal-Eley suppose que l'un seulement des réactants est adsorbé. Dans notre cas, le fait que l'hydrogène ne puisse déplacer l'accepteur fixé à la surface, même à pression très élevée, semble indiquer que c'est la cétone qui est fixée à la surface catalytique et l'hydrogène qui est dispersé dans la phase liquide.

Nous avons donc affaire à une réaction bimoléculaire entre une molécule de cétone adsorbée et une molécule d'hydrogène non adsorbée : dans ce cas :

$$v = k(\mathrm{A})\, p\mathrm{H}_2,$$

or, dire que l'ordre par rapport à la cétone est nul, revient à écrire $(\mathrm{A}) = \mathrm{C}^{te}$, d'où :

$$v = k' p\mathrm{H}_2,$$

ce qui est l'expression du premier ordre par rapport à l'hydrogène, absolument contraire aux données de l'expérience.

Le mécanisme ci-dessus est donc à rejeter : il serait cependant acceptable dans le cas de l'hydrogénation de la double liaison éthylénique.

2° Le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood suppose une réaction bimoléculaire entre deux molécules adsorbées :

$$v = k(\mathrm{A}).(\mathrm{H}_2)$$

([35]) Hinshelwood, *Kinetic of the Chemical Change*, Oxford University Press, 1940, 187.

([36]) Laidler, *J. Phys. and Colloïd. Chem.*, 1951, **55**, 1061.

et si les concentrations des deux molécules adsorbées sont constantes (ordre zéro), l'expression de la vitesse est donc bien indépendante de la concentration de la cétone et de la pression d'hydrogène, comme le montre l'expérience.

Il semble donc que nous devions nous rallier à un seul mécanisme, qui est, d'autre part, étayé par la valeur relativement faible de l'énergie d'activation de la réaction : l'adsorption, qui met en jeu elle-même une énergie d'activation, a pour effet, on le sait, de réduire l'énergie d'activation de la réaction de surface. On a d'ailleurs pu démontrer ([37]) que le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood est le plus vraisemblable lorsque le produit de la réaction n'est que faiblement adsorbé (comme c'est le cas ici).

Ce type de mécanisme semble du reste s'imposer dans le cas de l'hydrogénation de l'éthylène. Cette dernière réaction a été choisie comme hydrogénation-type par les théoriciens de la catalyse : cependant les très nombreux travaux qui s'y rapportent depuis une vingtaine d'années (*) n'ont pas suffi à en élucider le mécanisme.

Il s'agit pourtant de l'hydrogénation en phase gazeuse de la plus simple des molécules non saturées : l'hydrogénation en phase liquide (milieu dont les propriétés sont beaucoup moins bien connues que celles de l'état gazeux) des cétones, ne saurait être que plus complexe.

Une preuve expérimentale du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood serait apportée par la mesure — relativement aisée — de la chaleur d'hydrogénation. Celle-ci, en effet, doit être supérieure à la somme des chaleurs d'adsorption des deux réactants mais ces dernières mesures sont très délicates.

Avant de pouvoir formuler un schéma de la réaction, il reste à déterminer le mode de fixation des deux réactants sur la surface catalytique :

a) L'adsorption de l'hydrogène par les surfaces métalliques a été étudiée intensivement ([41]), ([42]), ([43]). Il semble bien établi que l'hydrogène est dissocié en atomes, qui se fixent préférentiellement sur les atomes de nickel espacés de 3,5 angströms, principalement dans les plans (100) et (110);

([37]) LAIDLER, *Discuss. Farad. Soc.*, 1950, **8**, 51.

(*) Pour une revue des idées actuelles sur cette question, on consultera ([38]), ([39]), ([40]).

([38]) LAIDLER, *id.*, 47.

([39]) ELEY, *id.*, 99.

([40]) TWIGG, *id.*, 152.

([41]) GLASSTONE, LAIDLER et EYRING, *The Theorie of the Rate Process*, McGraw Hill, N. Y., 1941, 346.

([42]) ELEY, *Advances in catalysis*, **1**, Acad. Press., N. Y., 1948, 157.

([43]) BEECK, *id.*, **2**, 1950, 150.

b) Quant à la cétone, nous ne pouvons guère envisager son adsorption que par analogie avec le cas de l'éthylène.

La fixation d'une molécule non saturée sur une surface métallique est théoriquement possible de deux manières différentes ([44]) :

1° Par « association », c'est-à-dire ouverture de la double liaison et fixation « en pont » sur deux sites adjacents de la surface catalytique ;

2° Par « dissociation », c'est-à-dire arrachement d'un atome d'hydrogène et fixation du radical formé sur un seul site.

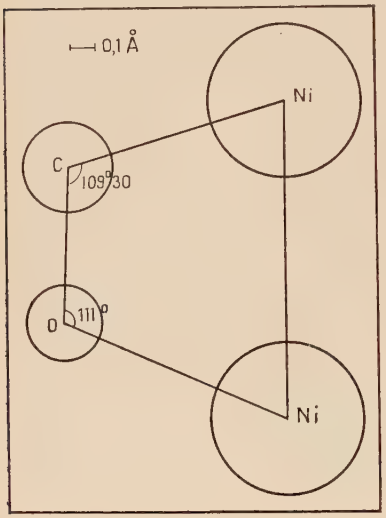


Fig. 9. — Les distances inter-atomiques sont à l'échelle mais non les cercles représentant les atomes.

Dans le cas d'une cétone, aucun atome d'hydrogène n'étant présent sur le groupe carbonyle, l'adsorption « associative » est seule possible. D'après Balandin (*), une telle fixation n'est réalisable que si elle n'entraîne pas une trop forte distorsion moléculaire.

Nous avons représenté (fig. 9) le schéma le plus vraisemblable du complexe d'addition.

La distance Ni — C est celle que l'on observe dans le nickel carbonyle ([46]). La distance Ni — O a été prise égale à la somme du rayon atomique du métal dans son réseau caractéristique et du rayon de covalence de l'oxygène ; les angles Ni — C — O et Ni — O — C ont respectivement pour valeur celle de l'angle des valences du carbone tétraédrique et de l'oxygène dans les composés organiques ([47]). Enfin la distance C — O a été prise égale à celle que l'on admet le plus généralement dans les composés carbonylés.

Comme on le voit, cette structure conduit, pour la distance Ni — Ni, à la valeur 2,48 angströms, étonnamment proche de l'une de celles du nickel dans le cube à face centrée (2,47 et 3,50).

([44]) Griffith, *id.*, **1**, 1948, 92.

(*) Pour une revue de la théorie des « multiplets » de cet auteur, on consultera ([45]).

([45]) Trappnel, *id.*, **3**, 1951, 1.

([46]) Pauling, *The Nature of the chemical bond*, Cornell Univ. Press., N. Y., 1948, 251.

([47]) Pauling, *id.*, 79.

Cette structure du complexe d'adsorption est donc très plausible, puisqu'elle n'entraîne aucune distorsion importante des angles de valence et des distances interatomiques habituels.

Une telle représentation est légitimée par le fait qu'un catalyseur du type « squelettique » tend toujours à prendre la structure caractéristique du métal constituant ; mais elle ne saurait être qu'approximative car on ignore la géométrie exacte de la *surface* du catalyseur.

Si l'on admet ce schéma, il demeure encore une incertitude en ce qui concerne le mécanisme de l'hydrogénation proprement dite. Les deux atomes d'hydrogène peuvent être additionnés successivement :

$$\begin{array}{l} =C-O+H \rightarrow =C-OH+H \rightarrow =CH-OH+Ni \\ \quad | \quad | \quad | \quad\quad | \quad\quad\quad | \\ \quad Ni-Ni \quad Ni \quad\quad Ni \quad\quad\quad Ni \end{array}$$

(c'est l'hypothèse de l'état « semi-hydrogéné » de Polanyi) ou simultanément, par paire, donnant directement l'alcool.

Dans le cas de l'éthylène, la question a été résolue de façon directe par l'emploi du deutérium. Par analogie, nous pensons que l'hydrogénation d'une cétone à l'aide d'un mélange équimoléculaire de deutérium et d'hydrogène, doit donner, dans l'hypothèse de l'état semi-hydrogéné, un mélange des deux composés suivants :

$(RR'=CH-OD+RR'=CD-OH)$. . .	50 p. 100
$RR'=CH-OD$	25 »
$RR'=CD-OD$	25 »

tandis que par addition directe des deux atomes saturants, on obtiendrait :

$RR'=CH-OH$	50 p. 100
$RR'=CD-OD$	»

L'emploi du deutérium avec le nickel de Raney, bien que particulièrement délicat (*), a été signalé dans d'autres travaux, et nous avions pensé y avoir recours. Mais la difficulté de ce genre de travail réside dans l'analyse des produits obtenus, qui nécessite l'emploi d'un spectrophotomètre infra-rouge, si bien que nous avons dû y renoncer.

Nous avons été à même d'apporter une preuve indirecte de la validité du mécanisme de Langmuir-Hinshelwood.

(*) Ce catalyseur, nous l'avons dit, retient de grandes quantités d'hydrogène dont il faut le débarrasser par de nombreux traitements à l'eau lourde pour obtenir un nickel « deutérisé ».

Les diverses réactions envisagées peuvent s'écrire :

$$(1) \qquad C + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} X$$

$$(1') \qquad C + S' \underset{k'_{-1}}{\overset{k'_1}{\rightleftarrows}} X'$$

$$(2) \qquad X + X' \rightarrow P + C,$$

en appelant C le catalyseur, P le produit, S et S′ l'accepteur et l'hydrogène, X et X′ les deux complexes catalyseur-réactant ; les termes en k sont les diverses constantes de vitesse.

Il est normal d'admettre que les équations (1) et (1′) sont réversibles, puisqu'il s'agit d'adsorption ; par contre la réaction (2) ne l'est pas dans les conditions de notre étude.

Nous sommes donc ramenés au calcul de la vitesse d'un ensemble de réactions consécutives.

Les équations de vitesse sont :

$$-dS/dt = k_1(C)(S) - k_{-1}(X)$$
$$-dS'/dt = k'_1(C)(S') - k'_{-1}(X')$$

et d'autres équations analogues exprimées en X, X′ et P. Ces équations différentielles ne sont pas indépendantes ; le nombre total de molécules étant constant, la somme de ces équations différentielles doit être nulle ; il s'ensuit que l'on pourra toujours exprimer la vitesse en fonction de S et de S′, par exemple. Une telle expression serait très difficile à résoudre, et trop compliquée pour avoir une signification physique apparente.

On peut heureusement apporter une importante simplification à l'aide de la méthode classique des « états stationnaires » (*) : on suppose que les concentrations (X) et (X′) des complexes intermédiaires sont faibles et *constantes* ; cela revient à admettre que ces complexes ne s'accumulent pas (complexe de Van T'hoff), ce qui est nécessairement le cas quand la vitesse de la transformation (2) est grande par rapport à celle des adsorptions (1) et (1′). On pourra écrire :

$$dX/dt = dX'/dt = 0.$$

Il est alors possible de trouver la vitesse en fonction des concentrations des réactants ;

(*) Cette méthode, appelée aussi « des intermédiaires instables », est due à Christiansen, Polanyi, Bodenstein et Hertzfeld. On consultera à ce sujet ([48]) et ([49]).

([48]) Hammet, *Physical Organic Chemistry*, McGraw Hill, N. Y., 1940, 105.

([49]) Laidler, *Chemical Kinetics*, McGraw Hill,, N. Y., 1950, 184 et 280.

$$dX/dt = k_1(C)(S) - k_{-1}(X) - k_2(X)(X') = 0,$$

en appelant k_2 la constante de vitesse de la transformation (2).

Remarquons que :

$$(S) = (S_0) - (X) \quad \text{et} \quad (C) = (C_0) - (X),$$

(C) étant très voisin de (C_0) :

$$k_1[(C_0) - (X)].[(S_0) - (X)] - k_{-1}(X) - k_2(X)(X') = 0,$$

(X) et (X′) étant très petits, les termes en $(X)^2$ et en (X) (X′) sont négligeables :

$$k_1[(C_0)(S_0) - (C_0)(X) - (S_0)(X)] - k_{-1}(X) = 0,$$

$$(X) = \frac{k_1(C_0)(S_0)}{k_1(C_0) + k_1(S_0) + k_{-1}}$$

de même :

$$(X') = \frac{k'_1(C_0)'S'_0}{k'_1(C_0) + k'_1(S') + k'_1}$$

et la vitesse v a pour expression :

$$v = dP/dt = k_2(X)(X'),$$

$$v = \frac{k_2 k_1 k'_1 (C_0)^2 (S_0)(S'_0)}{[k_1(C_0) + k_1(S_0) + k_{-1}][k'_1(C_0) + k'_1(S'_0) + k'_{-1}]}$$

telle est l'expression de la vitesse en fonction des concentrations initiales. Les variables C, S et S′ ne jouent pas le même rôle : on peut supposer (S) et (S′) du même ordre de grandeur, tandis que (C) est beaucoup plus faible.

Considérons (S_0) et (S) comme constants dans une série d'expériences, et examinons la variation de la vitesse en fonction de (C_0). La courbe représentative a l'allure de la figure 10. Seule la partie non hachurée correspond à l'expérience, l'on ne peut pas mesurer en effet les vitesses trop faibles ou trop élevées. Or nous constatons que cette partie de la courbe a exactement l'allure des graphiques obtenus dans ce travail.

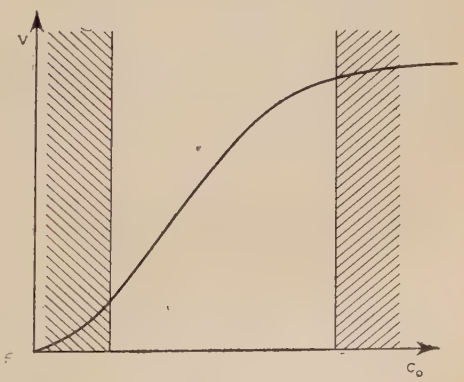


Fig. 10.

Ce résultat constitue, à notre sens, une confirmation satisfaisante du mécanisme proposé.

L'énergie d'activation ne montre pas la constance que l'on rencontre souvent dans les réactions d'une série de composés homologues. On n'observe pas davantage de relation simple en E et log A (A étant le facteur de fréquence de l'équation d'Arrhenius) ([50]).

C'est que dans notre cas, le problème est complexe, l'énergie d'activation expérimentale étant la résultante des énergies d'activation de chacune des étapes : (2), (3) et (4) du processus d'ensemble. Cette question ne saurait être discutée sans évaluation préalable des énergies d'activation de l'adsorption des réactants.

La variation de la vitesse de la réaction avec la structure moléculaire ne peut s'expliquer par la difficulté de l'approche de la surface par les réactants, puisque ceux-ci saturent cette surface. Elle est explicable sans doute par le fait que les radicaux trop volumineux empêchent la fixation de l'hydrogène suffisamment près des atomes de nickel porteurs du « pont » — C — O —.

L'interprétation de l'influence de l'acido-alcalinité est autrement délicate, d'autant que la majorité des résultats de son étude ont été acquis dans un domaine de concentration de l'accepteur où l'ordre par rapport à ce dernier n'était pas nul : cela empêche les rapprochements avec l'hypothèse précédente.

Il semble que le fait le plus caractéristique soit l'inhibition de la réaction par les ions H^+. Puisque cette inhibition ne s'exerce que dans l'hydrogénation des cétones, on ne peut en chercher la cause que dans une rétrogradation de la réaction :

$$H_2 \rightleftarrows 2e + 2H^+$$

par exemple.

L'influence des ions H^+ doit donc se faire sentir dans l'adsorption de la cétone : peut-être parce que leur propre adsorption concurrence celle de la cétone.

RÉSUMÉ ET CONCLUSIONS

Ce travail, consacré à la cinétique de l'hydrogénation catalytique des cétones en phase liquide, répondait à une double préoccupation :

— Dégager des faits observés les enseignements expérimentaux permettant de pallier dans une certaine mesure aux inconvénients qu'entraîne l'empirisme régnant dans ce domaine.

— Mettre en évidence un mécanisme probable de l'hydrogénation, en bon accord avec les faits observés.

([50]) HAMMET, *Physical Organic Chemistry*, chap. VII.

Faisant usage de la méthode dite « par isolement » :

1° Nous avons étudié en premier lieu la cinétique de l'hydrogénation d'une cétone saturée, la méthyl-isobutyl cétone et avons vérifié sur d'autres termes que l'on retrouvait bien les faits observés les plus saillants :

— Existence d'un seuil de pression et de température au-dessus duquel l'ordre par rapport à l'hydrogène est nul.

— Existence d'une température au-dessus de laquelle l'ordre par rapport à l'accepteur est nul.

— Ni l'hydrogène, ni le produit de la réaction ne peuvent déplacer l'accepteur de la surface catalytique, ce qui a pour conséquence particulière que l'on n'observe aucune « retardation » de la réaction par l'alcool formé.

— La vitesse de la réaction n'est proportionnelle à la concentration en catalyseur que pour les faibles valeurs de celle-ci (jusqu'à 2 p. 100), au-dessus desquelles on observe une « saturation » progressive, bien caractéristique.

— L'énergie d'activation de l'hydrogénation est très variable d'une cétone à l'autre.

2° Passant ensuite aux cétones éthyléniques, nous avons d'abord examiné l'influence de l'acido-alcalinité sur l'hydrogénation de la liaison éthylénique et celle du groupe carbonyl. Cette étude a permis de dégager les faits suivants :

— L'hydrogénation de l'une et l'autre de ces fonctions est grandement activée par l'addition d'alcali. Cette particularité n'avait encore été signalée que dans le cas des cétones.

— L'hydrogénation de la liaison éthylénique se poursuit en milieu légèrement acide, tandis que celle des cétones requiert une nette alcalinité.

— La promotion alcaline porte selon toute vraisemblance sur le catalyseur et non sur l'accepteur.

Ainsi est expliquée l'influence favorable des acides (ou des composés qui en libèrent au contact du nickel) sur l'hydrogénation sélective des cétones éthyléniques en cétones saturées.

Cependant, mettant à profit les conclusions de notre étude générale de l'hydrogénation du groupe carbonyle, nous avons pu proposer pour cette hydrogénation sélective un mode opératoire beaucoup plus simple ; celui-ci repose sur l'emploi d'une faible quantité de nickel (quelques pour 100) en autoclave à pression élevée et à la température ambiante.

Le succès complet de nos prévisions a été démontré par l'analyse précise du produit obtenu, mettant en œuvre un dosage colorimétrique (à l'aide du réactif cérico-ammoniacal) de l'alcool saturé, et une détermi-

nation spectro-photométrique dans l'ultra-violet des traces de cétone non saturée résiduelle.

Nous nous proposons du reste d'étendre l'emploi de ces méthodes analytiques rapides et précises.

3° Nous nous sommes enfin trouvés en mesure de proposer un mécanisme de l'hydrogénation catalytique des cétones. Ce mécanisme, du type Langmuir-Hinshelwood, est fortement étayé par diverses considérations, dont les plus marquantes sont :

— la vraisemblance d'un schéma du complexe d'adsorption du groupe carbonyle sur le nickel ;

— la concordance remarquable des résultats d'un calcul de l'influence de la concentration du catalyseur sur la vitesse de réaction et des faits observés.

Nous pensons que notre travail ouvre la voie à une étude plus approfondie de l'hydrogénation catalytique des composés carbonylés à fonction complexe, que nous nous proposons d'aborder.

(Laboratoire de Chimie générale.
Faculté des Sciences de Grenoble (Isère)).

APPLICATION DES RADIOÉLÉMENTS A L'ÉTUDE DE LA PURIFICATION TRÈS POUSSÉE DE L'ALUMINIUM ET DU FER (*)

Par Philippe ALBERT

INTRODUCTION

Au cours des trente dernières années, il a été constaté que les impuretés pouvaient jouer un rôle capital dans tous les domaines de la métallurgie ; on envisageait généralement des teneurs de l'ordre de 0,1 p. 100. Les théories modernes sur les défauts de la structure ont montré qu'il devait exister une interaction entre les défauts du cristal et les atomes étrangers. C'est ainsi qu'il devint vraisemblable d'admettre que des teneurs en carbone dans le fer de l'ordre de 0,002 p. 100 pouvaient, suivant la théorie de Cottrell, bloquer les dislocations du métal (1).

Il était donc nécessaire d'envisager l'emploi de nouvelles méthodes d'analyses pour le dosage des traces ultimes d'impuretés et surtout il était essentiel que ces méthodes soient spécifiques de l'impureté dosée. Nous nous sommes donc attaché à mettre au point une méthode d'analyse des métaux purs par les radio-éléments. L'aluminium et le fer de très haute pureté préparés au Laboratoire sont irradiés à la pile atomique et l'activité des divers radioisotopes formés est mesurée au compteur de Geiger, après la séparation systématique par des méthodes chimiques classiques. Dans ces conditions on ne craint pas la pollution par introduction d'impuretés étrangères, et d'autre part on obtient dans les dosages la spécificité et la sensibilité nécessaires.

Dans notre Laboratoire, de nombreuses études ont été faites sur du fer et de l'aluminium de très haute pureté. Il était nécessaire non seule-

---

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 9 juin 1955.

Ann. de Chim., 13e série, t. 1 (Novembre-Décembre 1956).

ment de suivre la purification de ces métaux, mais également de déterminer la pureté des échantillons utilisés dans les expériences qui ont mis en évidence de nouvelles propriétés du métal pur (1) (2).

Le fer pur déposé par électrolyse contenant environ 0,007 p. 100 de carbone, nous avons utilisé le carbone 14 comme indicateur radioactif pour étudier, avec une très grande sensibilité, son élimination par recuit dans l'hydrogène. En outre, nous avons contrôlé le microdosage classique du carbone dans le fer en utilisant la réaction nucléaire ${}^{12}_{6}C$ (d, n) ${}^{13}_{7}N^{*}$ qui produit un radioazote par transmutation du carbone irradié dans les deutons.

En appliquant à l'aluminium la technique de la « zone fondue », nous avons obtenu un métal de très haute pureté et nous avons étudié sa recristallisation aux basses températures. Cette étude ainsi que les recherches sur la conductibilité à basse température, la polygonisation, la corrosion intergranulaire et la fusion des joints de grains, poursuivies par d'autres chercheurs de notre laboratoire, montrent l'influence du degré de pureté sur ces propriétés. Dans le cadre de cet ensemble de recherches sur les métaux purs, l'analyse systématique prend donc une importance toute particulière.

Notre travail se divise en cinq parties :

Chapitre premier. — Principes de l'analyse systématique après irradiation dans un faisceau de particules élémentaires.

Chapitre II. — Analyse systématique de l'aluminium de haute pureté après irradiation à la pile atomique.

Chapitre III. — Etude de la recristallisation de l'aluminium de très haute pureté après écrouissage.

Chapitre IV. — Analyse systématique du fer pur après irradiation à la pile atomique.

Chapitre V. — Etude de l'élimination et du dosage des traces ultimes de carbone dans le fer pur.

CHAPITRE PREMIER

Principes de l'analyse systématique après irradiation dans un faisceau de particules élémentaires.

Depuis la découverte de la radioactivité artificielle par Irène et Frédéric Joliot-Curie il y a vingt ans, on a préparé des isotopes radioactifs de presque tous les éléments. On sait que ce résultat a donné aux chimistes de très grandes possibilités dans de nombreux domaines. L'application des isotopes radioactifs à l'analyse des métaux de grande pureté nous est apparue comme indispensable dans nos recherches.

Principes de l'analyse par les radioéléments. — On sait que si l'on soumet un noyau atomique à un faisceau de particules élémentaires

TABLEAU I

Exemples de réactions nucléaires utilisables en analyse.

	Type	Equation de la réaction nucléaire	Représentation symbolique	Nombre approximatif de réactions de chaque type qui ont été réalisées
Source de neutrons (pile atomique)	n, γ	$^{23}_{11}Na + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{24}_{11}Na^{*} + h\nu$	$^{23}_{11}Na\ (n, \gamma)\ ^{24}_{11}Na^{*}$	132
	n, p	$^{14}_{7}N + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{14}_{9}C^{*} + ^{1}_{1}H$	$^{14}_{7}N\ (n, p)\ ^{14}_{7}C^{*}$	78
	n, α	$^{27}_{13}Al + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{24}_{11}Na^{*} + ^{4}_{2}He$	$^{27}_{13}Al\ (n, \alpha)\ ^{24}_{11}Na^{*}$	54
	$n, 2n$	$^{35}_{17}Cl + ^{1}_{0}n \rightarrow ^{34}_{17}Cl^{*} + 2^{1}_{0}n$	$^{35}_{17}Cl\ (n, 2n)\ ^{34}_{17}Cl^{*}$	90 (pile ou cyclotron)
Source de particules élémentaires accélérées (cyclotrons)	d, p	$^{23}_{11}Na + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{24}_{11}Na^{*} + ^{1}_{1}H$	$^{23}_{11}Na\ (d, p)\ ^{24}_{11}Na^{*}$	122
	d, n	$^{12}_{9}C + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{13}_{7}N^{*} + ^{1}_{0}n$	$^{12}_{6}C\ (d, n)\ ^{13}_{7}N^{*}$	87
	p, γ	$^{12}_{6}C + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{13}_{7}N^{*} + h\nu$	$^{12}_{6}C\ (p, \gamma)\ ^{13}_{7}N^{*}$	30
	p, n	$^{52}_{24}Cr + ^{1}_{1}H \rightarrow ^{52}_{25}Mn^{*} + ^{1}_{0}n$	$^{52}_{24}Cr\ (p, n)\ ^{52}_{25}Mn^{*}$	95
	$d, 2n$	$^{52}_{24}Cr + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{52}_{25}Mn^{*} + 2^{1}_{0}n$	$^{52}_{24}Cr\ (d, 2n)\ ^{52}_{25}Mn^{*}$	30
	d, α	$^{24}_{12}Mg + ^{2}_{1}H \rightarrow ^{22}_{11}Na^{*} + ^{4}_{2}He$	$^{24}_{12}Mg\ (d, \alpha)\ ^{22}_{11}Na^{*}$	50
	α, n	$^{27}_{13}Al + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{30}_{15}P^{*} + ^{1}_{0}n$	$^{27}_{13}Al\ (\alpha, n)\ ^{30}_{15}P^{*}$	63
	α, p	$^{25}_{12}Mg + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{28}_{13}Al^{*} + ^{1}_{1}H$	$^{25}_{12}Mg\ (\alpha, p)\ ^{28}_{13}Al^{*}$	30
Source γ Bétatrons	γ, n	$^{16}_{8}O + h\nu \rightarrow ^{15}_{8}O^{*} + ^{1}n$	$^{16}_{8}O\ (\gamma, n)\ ^{15}_{8}O^{*}$	40

Rappelons qu'un isotope est caractérisé par son numéro atomique et son nombre de masse placés respectivement en bas et en haut, à gauche du symbole qui représente l'élément chimique. Si cet isotope est radioactif on met en général en haut et à droite de son symbole un astérique.

(neutrons, protons, deutons, photons γ), on obtient des réactions nucléaires produisant d'autres noyaux atomiques qui sont, très souvent,

radioactifs. Le tableau I montre quelques exemples de types de réactions nucléaires assez fréquentes et utilisables en analyse.

Le principe de l'analyse consiste à séparer chimiquement les isotopes radioactifs produits pendant l'irradiation par transmutation des impuretés de l'échantillon. On compare leurs activités à celles d'étalons irradiés dans les mêmes conditions et qui ont subi les mêmes traitements chimiques.

Un radioisotope peut être identifié par sa période de décroissance, la nature et l'énergie de son rayonnement et par les propriétés chimiques spécifiques de l'élément. On possède ainsi des caractères supplémentaires pour identifier une impureté.

En outre on dispose des possibilités offertes par la technique des entraîneurs. Soit en effet à séparer dans un métal de très haute pureté les traces d'un élément étranger : après activation à la pile, ou au cyclotron, on ajoute à la solution d'attaque du métal l'entraîneur (une certaine quantité de l'élément à doser non radioactif) et on peut alors procéder à la séparation chimique par précipitation. On vérifie aisément par une seconde précipitation si celle-ci a été totale et dans le cas contraire on pourra la rendre plus complète. On contrôle la pureté radiochimique de chaque précipité obtenu par l'étude de la décroissance de la radioactivité et par la mesure de l'énergie du rayonnement émis. Si le précipité contient un seul radioisotope, la courbe de décroissance obtenue en portant en abscisses le temps et en ordonnées le logarithme de la radioactivité est une droite dont la pente est proportionnelle à la période. Si le précipité contient deux isotopes on peut décomposer la courbe obtenue en deux droites correspondant chacune à une période. L'identification d'une impureté est d'autant plus certaine et son dosage plus sensible que la pureté radiochimique du précipité est plus grande. Dans certains cas on est donc conduit à dissoudre le précipité effectué pour séparer un radioisotope afin d'éliminer les radioéléments coprécipités ou adsorbés en trop grandes quantités dans la première précipitation. Dans ces conditions l'analyse après irradiation à la pile, ou au cyclotron, permet d'obtenir toute la spécificité qu'on peut attendre de l'emploi des radioéléments.

Les séparations chimiques successives effectuées pour obtenir sur le précipité final un radioisotope radiochimiquement pur peuvent amener des pertes qui seront déterminées par un essai synthétique ou par la mesure du rendement des opérations chimiques pour l'entraîneur introduit en début d'analyse.

Sensibilité de l'analyse par irradiation. — Plusieurs facteurs régissent la formation d'un isotope radioactif. Ce sont : la section efficace de la réaction nucléaire utilisée (probabilité de réaction entre le projectile et la cible), l'intensité du faisceau de particules produisant la réaction, l'énergie de ces particules et la durée de l'irradiation.

La valeur de la radioactivité obtenue au cours d'une irradiation est donnée par la formule :

$$A_t = \frac{0{,}6 \cdot \sigma_r \cdot N_0 \left(1 - e^{-\frac{0{,}69\,t}{T}}\right)}{3{,}7\ 10^{10} \cdot M} = A_s \left(1 - e^{-\frac{0{,}69\,t}{T}}\right).$$

A_t Activité au temps t, en curie/g (1 curie $= 3{,}7 \cdot 10^{10}$ désintégrations par seconde),
A_s Activité au temps $t = \infty$,
σ_r Section efficace de la réaction nucléaire en barn (1 barn $= 10^{-24}$ cm^2) (probabilité de réaction entre le projectile et la cible),
N_0 Flux des particules/cm^2/s,
M Masse atomique de l'élément irradié,
T Période de décroissance du radioélément produit.

On voit sur la courbe de la figure 1 que l'on obtient 93,7 p. 100 de l'activité maximum correspondant à un flux déterminé en irradiant pendant un temps égal à quatre fois la période de l'isotope radioactif produit. On peut donc favoriser la formation d'un isotope de courte ou de longue période en faisant varier la durée de l'irradiation. Si celle-ci est courte la fraction de l'activité maximum atteinte est plus grande pour un radioisotope de petite période. Une longue irradiation permet d'accroître l'activité des isotopes de longue période sans augmenter pour cela celle des isotopes de courte période.

La section efficace de réaction est le facteur le plus important pour la sensibilité du dosage d'un élément. L'expérience montre qu'elle varie dans un très large domaine (de moins de 10^{-8} barn à environ 10^4 barns) en fonction de l'élément irradié, de la nature et de l'énergie des particules.

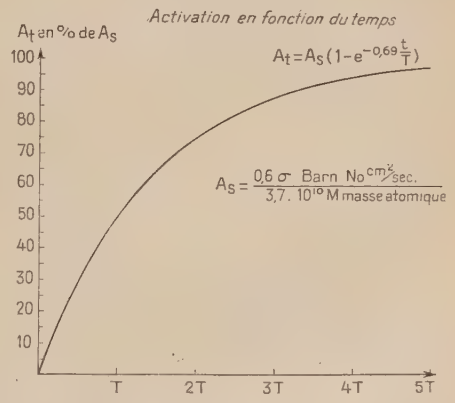


Fig. 1. — Croissance de la radioactivité d'un isotope en fonction de la durée de l'irradiation. T est la période du radioisotope.

En général pour un élément donné les sections efficaces des réactions produites par les neutrons thermiques, les deutons, les protons, les photons diminuent quand on passe des neutrons thermiques aux photons. Les réactions produites avec les neutrons thermiques, les deutons et les protons créent des isotopes radioactifs à des concen-

trations suffisamment grandes pour permettre de nombreux microdosages très sensibles. Ainsi, dans un flux de neutrons thermiques de 10^{12} neutrons/cm²/s (la pile de Saclay produit des flux de 1 à 5.10^{12} neutrons/cm²/s), on peut doser 10^{-11} g de dysprosium, 10^{-9} g de cuivre, 10^{-8} g de sodium, 10^{-7} g de nickel et de potassium, 10^{-6} g de chrome et de silicium. Des éléments comme le fer et le carbone qui ne peuvent être dosés avec sensibilité par irradiation dans les neutrons le sont facilement si on fait appel à d'autres réactions nucléaires produites par les deutons : ${}^{12}_{6}C(d,n){}^{13}_{7}N^{*}$ et ${}^{54}_{26}Fe(d,n){}^{55}_{27}Co$.

Les faisceaux de rayons γ produits par le bétatron permettent certains dosages très intéressants. C'est ainsi que la réaction ${}^{16}_{8}O(\gamma,n){}^{15}_{8}O^{*}$ permet de doser 0,1 p. 100 d'oxygène (3). Le domaine d'utilisation du bétatron est cependant limité parce que les sections efficaces sont en général assez faibles.

Causes d'erreurs dues à des réactions simultanées. — Il ne faut pas oublier lorsqu'on désire produire une réaction nucléaire que l'énergie de la particule utilisée joue un rôle important. Les deutons et les photons ne produisent la réaction nucléaire que si leur énergie dépasse une certaine valeur. Les neutrons rapides qui accompagnent

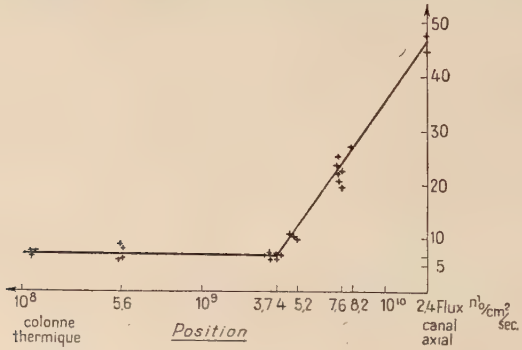


Fig. 2. — Variation de la teneur apparente en sodium de l'aluminium en fonction de la position occupée par celui-ci dans la pile pendant l'irradiation (ZOE).
Abscisses : Flux en neutrons/cm²/s.
Ordonnées : Teneur apparente en sodium en p. p. m.

toujours les neutrons thermiques peuvent produire des réactions parasites. Nous citerons l'exemple de la réaction :

$$^{27}Al\,(n,\alpha)\,^{24}Na^{*} \qquad (1)$$

produite par les neutrons rapides en même temps que la réaction :

$$^{23}Na\,(n,\gamma)\,^{24}Na^{*} \qquad (2)$$

due aux neutrons thermiques et utilisée pour doser le sodium dans l'aluminium. Dans ce cas il faut prendre soin de déterminer la position de l'échantillon d'aluminium dans la pile afin que la réaction (1) perturbe le moins possible le dosage effectué au moyen de la réaction (2) (fig. 2). Nous avons déterminé les positions dans la pile où la réaction (1) ne donne pas dans le dosage du sodium une erreur supérieure à 0,2 p. p. m. environ (1 p. p. m. = une partie par million = 10^{-6}).

Donnons un autre exemple de réaction parasite qui est due uniquement à la nature du corps à analyser. Le dosage de l'arsenic au moyen de la réaction $^{75}As(n, \gamma)^{76}As^*$ est particulièrement sensible ; on peut en effet détecter ainsi environ 3.10^{-10} g d'arsenic dans un flux de neutrons de $10^{12}/cm^2/s$. Le germanium donne une réaction $^{74}Ge(n, \gamma)^{75}Ge^*$, celui-ci est radioactif et conduit par émission β^- à l'isotope de l'arsenic ^{75}As. La sensibilité du dosage de l'arsenic dans le germanium par la réaction $^{75}As(n, \gamma)^{76}As^*$ est donc diminuée et on ne peut doser moins de 0,01 p. p. m. (10^{-8} g/g) d'arsenic, soit 30 fois la limite idéale (4).

Signalons enfin la nécessité de faire avant tout essai de dosage par irradiation un contrôle de la teneur en uranium et en thorium de l'échantillon à analyser. En effet, de faibles teneurs en uranium ou en thorium peuvent, par suite de l'irradiation dans les neutrons par exemple, produire un très grand nombre (jusqu'à 200) d'isotopes radioactifs par fission de l'uranium 235 et du thorium 232 (5).

Causes d'erreurs par auto-absorption des neutrons et conditions de l'irradiation des échantillons dans la pile atomique. — L'irradiation des échantillons se fait dans des petites boîtes en aluminium. Chaque boîte est disposée dans une cavité prévue à cet effet dans les briques de graphite disposées autour de la cuve d'eau lourde où se trouvent les barres d'uranium. Les échantillons pèsent 1 à 2 g au maximum et on peut admettre qu'ils sont irradiés d'une manière uniforme car le parcours des neutrons dans la matière est en général très grand. L'épaisseur de matière qui absorbe la moitié des neutrons d'un faisceau pénétrant à travers celle-ci permet d'apprécier la variation du flux de neutrons dans un échantillon irradié (tableau II).

A l'exception de quelques cas particuliers, si les dimensions des éprouvettes soumises à l'irradiation par les neutrons sont de l'ordre du millimètre, on peut considérer que le flux de neutrons est sensiblement uniforme à l'intérieur de celles-ci. Les étalons nécessaires aux dosages sont disposés dans la même boîte que les échantillons. Ce sont de très petites quantités de l'élément à doser, sous forme de sel ou de métal, chaque étalon étant enveloppé séparément dans un sachet en feuille d'aluminium.

Si l'échantillon analysé est un métal très absorbant pour les neutrons, la prise d'essai sera diminuée et par mesure de précaution les

étalons seront des alliages de titres connus des impuretés à doser dans ce métal afin que les conditions d'irradiation soient rigoureusement les mêmes ; en effet, le flux n'étant pas uniforme dans toute l'éprouvette, l'étalon irradié séparément atteindrait une activité spécifique plus grande que l'élément contenu dans l'échantillon.

Tableau II

Elément	Epaisseur absorbant 50 p. 100 des neutrons
Al	500 mm
Cu	30 mm
Co	3 mm
As	30 mm
Cd	0,05 mm

CHAPITRE II

Analyse systématique de l'aluminium de haute pureté après irradiation à la pile atomique.

Les aluminiums très purs obtenus par double électrolyse sont identifiés par des dosages qui déterminent les teneurs en silicium, fer et cuivre (6) (7). Il en résulte un titre conventionnel dont la valeur varie de 99,99 à 99,998 p. 100. De nombreuses analyses de ces aluminiums ont montré cependant la présence d'autres impuretés : sodium, magnésium, zinc, gallium, azote (8). Nous nous sommes proposé de pousser aussi loin que possible l'analyse des traces des éléments non encore dosés, grâce à la méthode des isotopes radioactifs obtenus par irradiation à la pile atomique.

Afin de doser successivement sur une seule prise d'essai le plus grand nombre possible d'impuretés, nous avons recherché l'emploi de méthodes de séparation simples et quantitatives, de façon à réduire au maximum les entraînements des ions d'un groupe chimique par un autre.

Nous montrerons que l'on peut doser ainsi le sodium, le cuivre, le gallium, le manganèse, l'uranium, et de plus déceler la présence de terres rares. Le silicium est dosé sur une prise d'essai séparée. Le dosage du carbone est fait au cyclotron après irradiation dans les deutons.

Schéma des séparations chimiques effectuées. — Au début de nos essais, nous nous proposions de doser le sodium (9). La méthode choisie consistait à séparer successivement les autres éléments et ensuite à mesurer la radioactivité du sodium en solution. Le schéma des séparations chimiques comprenait :

a) La précipitation par l'hydrogène sulfuré, après addition de cuivre inactif entraîneur, du groupe chimique des sulfures insolubles en milieu acide dilué.

b) La séparation de l'aluminium sous forme de chlorure d'aluminium cristallisé avec 6 molécules d'eau, effectuée par la saturation en acide chlorhydrique de la solution maintenue au voisinage de 0° Celsius. Ce sel bien cristallisé se filtre très facilement et permet une très bonne séparation de l'aluminium et de ses impuretés.

c) La précipitation des éléments du groupe des hydroxydes insolubles en milieu ammoniacal entraînés par du lanthane et par les traces d'aluminium non séparées par la cristallisation du chlorure d'aluminium.

La mesure de la radioactivité du sodium était faite dans la solution restante au moyen d'un compteur « à liquide ».

L'étude de la décroissance de la radioactivité des différents groupes chimiques ainsi séparés a montré qu'il était possible de doser également le cuivre au cours du même essai. Ce résultat nous a conduit à envisager la possibilité d'une analyse systématique de l'aluminium. De nombreux essais synthétiques ont été faits pour contrôler les entraînements d'impuretés d'un groupe sur l'autre et nous avons mis au point le dosage d'autres éléments et amélioré ceux du cuivre et du sodium.

Nous avons adopté dans nos analyses, pour les séparations chimiques, le schéma du tableau III de la page suivante.

Description de la technique opératoire. — ***Irradiation.*** — On irradie dans la pile atomique environ 1 g d'aluminium et les étalons des impuretés à doser. Pour éviter la manipulation de trop fortes radioactivités, les étalons contiennent au maximum 10 mg d'un sel ou du métal de l'élément à doser enveloppé dans une feuille mince d'aluminium.

La position de l'échantillon dans la pile est d'une grande importance puisque l'aluminium donne avec les neutrons rapides d'une énergie supérieure à 3 millions d'électrons-volts (3 MeV) la réaction $^{27}Al\ (n, \alpha)\ ^{24}Na^{*}$ susceptible de fausser le dosage du sodium.

Cette position se détermine en faisant le dosage du sodium dans des

échantillons d'aluminium irradiés dans des positions de plus en plus éloignées du bord de la cuve à eau lourde. Si la proportion de neutrons d'une énergie supérieure à 3,3 millions d'électrons-volts est trop grande on aura une teneur apparente en sodium élevée. On constate à partir

TABLEAU III

Analyse de l'aluminium.
Schéma des séparations chimiques.

1) Dissolution dans l'acide chlorhydrique		
↓		
2) Précipitation du tellure. Solution acide chlorhydrique 3 N	→	Purification par dissolution et reprécipitation du tellure. *Dosage de l'uranium* (1).
↓		
3) Précipitation des sulfures de cuivre et antimoine en milieu acide	→	Traitement au sulfure de sodium → Groupe cuivre → *Dosage du cuivre* (2). Groupe antimoine *très faible activité.*
↓		
4) Saturation par l'acide chlorhydrique gazeux. Séparation de $AlCl_3, 6H_2O$	→	Redissolution et recristallisation : *radioactivité très faible.*
↓		
Concentration	⇄	Solution
↓	→	Extraction par l'éther du chlorure de gallium *Dosage du gallium* (3).
5) Précipitation des oxalates de lanthane et des terres yttriques en milieu chlorhydrique ($pH \simeq 1$ à 2)	→	Purification et séparation sur colonne avec échangeur d'ion (Dowex 50) Elution citrate d'ammonium : évaluation des terres rares → *lanthane.*
↓		
Concentration		
↓		
6) Précipitation du bioxyde de manganèse par l'ammoniaque et l'eau oxygénée	→	Etude de la décroissance de la radioactivité. *Dosage du manganèse* (4). *Eléments de longues périodes*, groupe des phosphates Zr, Ti, Nb, Hf, Ta.
↓		
Concentration		
↓		
7) Mesure de la radioactivité du sodium 24	→	*Dosage du sodium* (5).
↓		
Traitement par échange d'ion sur résine	→	Contrôle de la pureté radiochimique du sodium 24.

d'une certaine position que la teneur en sodium trouvée dans les dosages est constante (fig. 2, p. 8). On choisit cette position pour irradier l'aluminium. Les dosages de sodium dans les aluminiums purifiés par la méthode de la « zone fondue » ont montré que par irradiation dans une position convenable de la pile de Saclay on obtient des « essais à blanc » en sodium inférieurs ou égaux à 0,2 p. p. m ($2 . 10^{-7}$).

Dissolution des échantillons. — Après irradiation on décape l'échantillon dans une solution de soude, puis dans l'acide chlorhydrique pour éliminer les impuretés superficielles. L'aluminium est laminé puis décapé, pesé et dissous dans l'acide chlorhydrique 6 N en présence de traces de chlorure mercurique qui accélèrent considérablement l'attaque. On obtient ainsi une solution dont les ions radioactifs ne peuvent provenir que de l'échantillon. Les pollutions par les réactifs sont sans influence sur les dosages.

Séparation du groupe de l'hydrogène sulfuré. — On ajoute à la solution 2 cm³ de chacun des entraîneurs antimoine et cuivre et on dilue pour obtenir une concentration en acide sensiblement normale. On

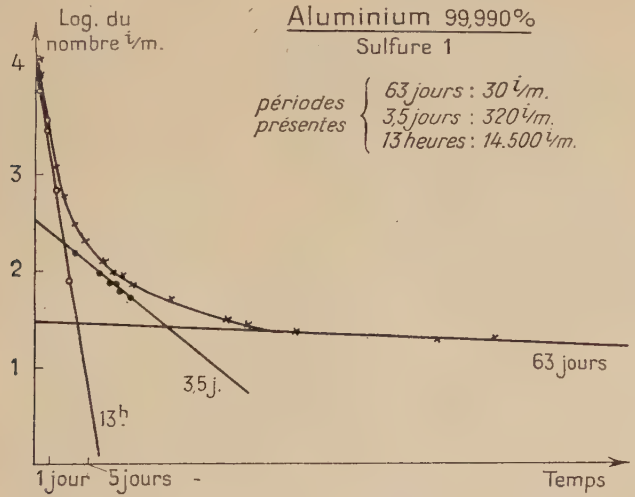


Fig. 3. — Etude de la décroissance de la radioactivité du précipité de sulfures.

sature à l'hydrogène sulfuré ; le cuivre et l'antimoine précipitent et entraînent les impuretés appartenant au deuxième groupe analytique. On refait après une nouvelle addition d'entraîneurs une seconde précipitation de sulfures afin de parachever la séparation. Pour purifier les précipités des adsorptions, on les dissout dans l'acide nitrique ; après évaporation de celui-ci, on reprend par l'acide chlorhydrique et on précipite à nouveau par l'hydrogène sulfuré.

La plus grande partie de l'activité des éléments de ce groupe (95 p. 100) provient du cuivre 64 (fig. 3). Cependant nous avons poussé plus loin la séparation de ces éléments en traitant le précipité des sulfures par une solution de sulfure de sodium qui dissout les ions du groupe de

l'antimoine et de l'étain. Après ce traitement le sulfure de cuivre contient très peu de radioactivité due à des éléments étrangers (fig. 4). Le sulfure d'antimoine entraîneur est précipité dans la solution de sul-

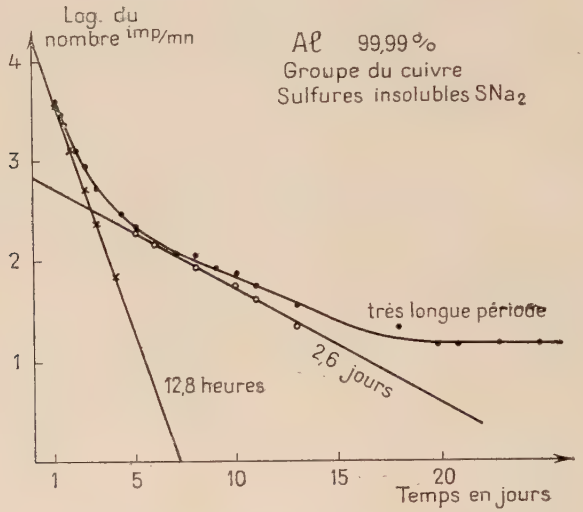


Fig. 4. — Etude de la décroissance de la radioactivité du groupe des sulfures insolubles dans le sulfure de sodium.

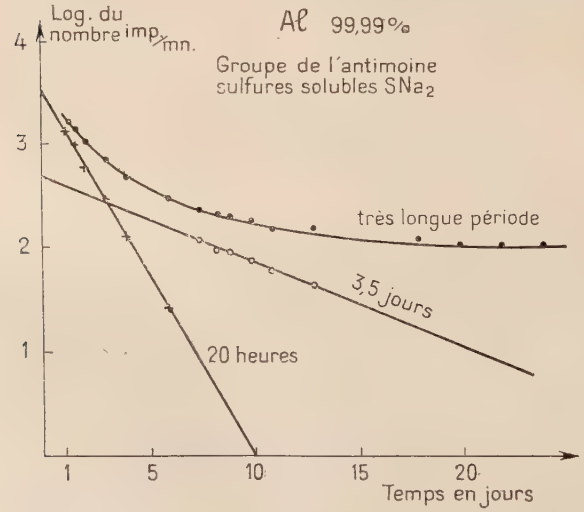


Fig. 5. — Etude de la décroissance de la radioactivité du groupe du sulfure d'antimoine.

fure de sodium par addition d'acide chlorhydrique. L'étude de la décroissance de la radioactivité de ce sulfure a permis de déceler ainsi un isotope d'une période de 20 ± 1 heure qui était complètement masqué par la très forte activité du cuivre 64 de période 12,8 heures (fig. 5). Nous trouvons en outre dans ce sous-groupe de faibles radioactivités de 2 à 3 jours de période et une longue période d'une cinquantaine de jours. Ces diverses activités peuvent être dues à des produits de fission de l'uranium.

Séparation du chlorure d'aluminium cristallisé avec 6 molécules d'eau. — Le filtrat du groupe de l'hydrogène sulfuré est concentré jusqu'à un volume de 20 à 30 cm^3 par gramme d'aluminium. Cette solution, maintenue à 0° Celsius, est saturée par un courant de gaz chlorhydrique. Le chlorure d'aluminium cristallise à 6 molécules d'eau et on le filtre sur verre fritté en refroidissant soigneusement tous les liquides et l'appareillage au voisinage de 0° Celsius. Si on a une trop grande activité sur ce chlorure, on récupère les ions radioactifs adsorbés en le dissolvant et en le reprécipitant une seconde fois. Ce sel peut être obtenu très pur et, comme l'aluminium, n'a qu'un isotope de courte période (2,4 minutes), son activité est déjà nulle à ce stade de l'analyse, l'adsorption d'ions étrangers est alors très faible. Cette séparation chimique est très bonne et il reste au plus quelques milligrammes d'aluminium dans la solution dont on poursuit l'analyse.

Séparation du gallium. — Cette solution est concentrée et on y ajoute 2 cm^3 de chacun des entraîneurs gallium, lanthane et manganèse. La solution est amenée à une concentration 6 N en acide chlorhydrique. Le chlorure de gallium est extrait par deux portions de 20 cm^3 d'éther. La phase éthérée est purifiée par un lavage avec 10 cm^3 de solution chlorhydrique 6 N. Le gallium est extrait par de l'eau et on le précipite par la 8-ortho-oxyquinoléine. L'activité du précipité est assez faible, le gallium est facilement identifié par sa période de 14,2 heures.

Séparation des oxalates de terres rares. — La phase aqueuse de l'extraction à l'éther est évaporée à sec et reprise par l'eau. On amène à pH voisin de un et on précipite par l'acide oxalique ou par l'oxalate d'ammonium les oxalates de lanthane et des terres yttriques entraîneurs en se maintenant à pH voisin de un. On achève la séparation par une deuxième et une troisième précipitations des mêmes entraîneurs.

On a dans ce groupe des activités très importantes qui ne peuvent provenir que d'éléments appartenant au groupe chimique des terres rares (yttrium, scandium, thorium, terres rares). On purifie les précipités par plusieurs redissolutions et reprécipitations des oxalates. On détruit les oxalates par plusieurs évaporations à sec et on reprend par l'eau jusqu'à ce que l'on obtienne une solution des chlorures des terres rares

entraîneurs en milieu neutre. Cette solution est alors introduite en haut d'une colonne de résine échangeuse d'ions « Dowex 50 ». On lave à l'eau puis on élue par des solutions de citrate d'ammonium dont le pH varie

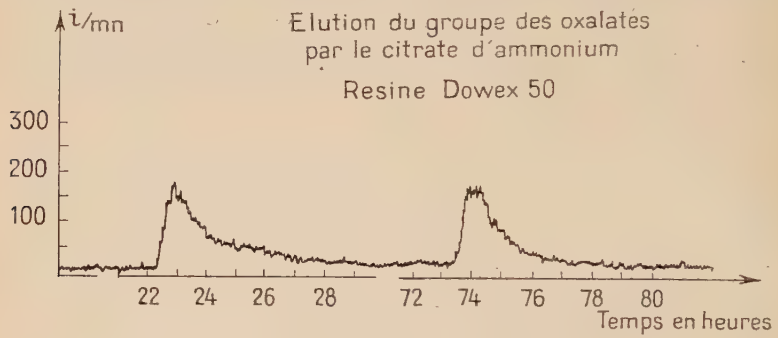


Fig. 6. — Courbe montrant la variation de la radioactivité de l'éluat pendant l'élution du groupe des oxalates par le citrate d'ammonium.
En ordonnées : Activité en impulsions par minute.
En abscisses : Temps écoulé depuis le début de l'élution (en heures).

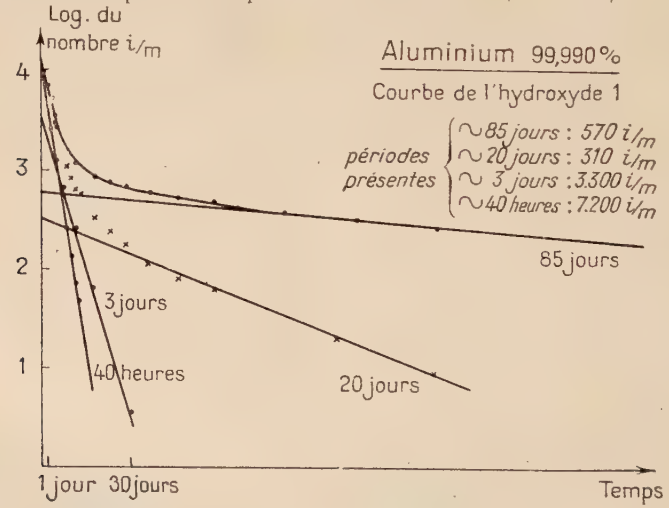


Fig. 7. — Etude de la décroissance de la radioactivité du groupe des oxalates. Longues périodes seulement.

de 2,9 à 3,40 (10). On obtient ainsi une séparation des éléments de ce groupe en plusieurs fractions (fig. 6). L'identification des isotopes dans chacune de ces portions est en cours actuellement. La dernière fraction éluée contient un seul isotope d'une période de 40 heures qui doit être le lanthane 140.

Dans nos premiers essais nous avons toujours reprécipité les éléments de ce groupe sous forme d'hydroxydes. L'étude de la décroissance de la

radioactivité de ce groupe montre (fig. 7 et 8) qu'il y a, en plus des périodes de quelques heures, une période de 40 heures (très probablement du lanthane), une période de 3 à 4 jours, une période de 20 jours environ et une très longue période.

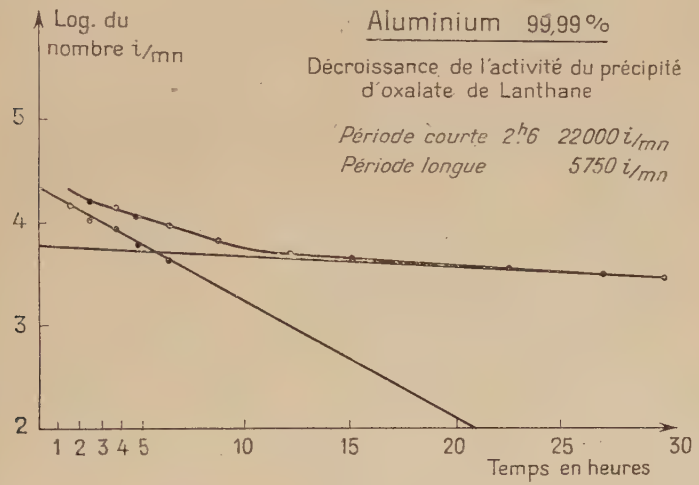


Fig. 8. — Etude de la décroissance de la radioactivité du groupe des oxalates. Courtes périodes seulement.

Séparation du groupe des hydroxydes. — Après filtration des oxalates des terres rares la solution est évaporée à sec, oxydée par l'eau oxygénée ;

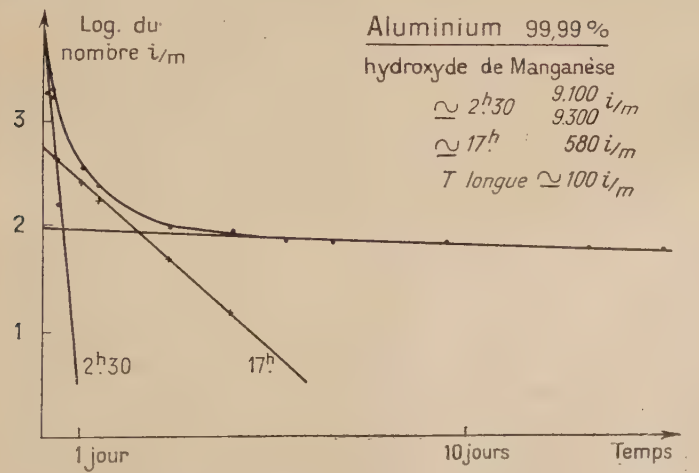


Fig. 9. — Etude de la décroissance de la radioactivité du précipité de bioxyde de manganèse entraîneur.

puis on précipite le manganèse par l'ammoniaque. On achève la séparation par une seconde précipitation.

On observe dans ce groupe une activité de période 2,6 heures qui est due au manganèse 56 (fig. 9). Si l'irradiation a été longue (une semaine environ) et intense, on décèle des activités d'isotopes de périodes longues qui devraient appartenir au groupe chimique de l'aluminium et du fer, par exemple le zirconium, l'hafnium, le niobium, le tantale.

Séparation du sodium. — Après ces nombreux traitements nous pouvons mesurer la radioactivité du sodium 24 en solution. Cette mesure est d'un rendement suffisant parce que le rayonnement du sodium 24 est énergique.

L'étude de la décroissance du sodium 24 de 15 heures de période montre qu'il reste dans la solution très peu de radioactivité de longues périodes. Nous avons voulu toutefois vérifier qu'il n'y avait pas d'autres éléments de période voisine de celle du sodium dans ce groupe chimique et pour cela nous avons soumis celui-ci à une séparation par échange d'ions. La résine utilisée était du type « Ionac ». L'élution était faite par une solution chlorhydrique 0,3 N. Nous avons pu constater que le sodium n'était pollué par aucune autre activité de courte période, et en particulier qu'il y a dans les aluminiums analysés moins de 0,1 p. p. m de potassium.

Dosage du silicium. — Le silicium 31 a une assez faible section efficace de capture des neutrons et sa période de décroissance est assez courte (2,8 heures). Pour en faire le microdosage il faut donc obtenir une séparation chimique très poussée et très rapide du radio-silicium. Ceci nous a conduit à effectuer ce dosage sur une prise d'essai séparée.

Après décapage, pesée et dissolution de l'échantillon, on ajoute 6 mg de silicium entraîneur dans la solution et on insolubilise la silice par un traitement classique au mélange des acides chlorhydrique, nitrique et sulfurique. Après une seconde addition d'entraîneur, on insolubilise à nouveau la silice. On rassemble les deux précipités de silice que l'on dissout après une fusion alcaline. On verse cette solution dans le ballon d'un appareil à distillation par entraînement à la vapeur d'eau. On produit au sein de la solution de l'acide fluorhydrique par action d'acide sulfurique sur du fluorure de sodium et on entraîne par de la vapeur d'eau à 155-160° C l'acide fluosilicique qui se forme. On effectue deux distillations successives. L'acide est recueilli dans une solution chlorhydrique diluée. On précipite ensuite le silicofluorure de baryum par addition de chlorure de baryum et d'alcool. La récupération du silicium 31 est parachevée par une seconde précipitation après addition de fluosilicate de sodium entraîneur. Sur des prises d'essai de l'ordre du gramme on peut doser par cette méthode une partie par million de silicium (dans un flux de 10^{12} neutrons/cm^2/s) par suite de la grande

pureté radiochimique du précipité obtenu. La purification est due à l'entraînement à la vapeur d'eau de l'acide fluosilicique. En effet la silice insolubilisée contient de fortes activités de radioéléments autres que le silicium 31 et la radioactivité de ce dernier est indiscernable dès que le dosage porte sur des faibles teneurs. Par contre le silicofluorure de baryum étant très pur du point de vue radiochimique, de très faibles activités de silicium 31 sont aisément mesurables.

Dosage de l'uranium. — La fission de l'uranium 235 par les neutrons thermiques produit un très grand nombre de radioisotopes compris dans la suite naturelle des éléments entre le zinc et l'europium. Il est donc important de savoir si la teneur en uranium de l'aluminium peut troubler l'analyse par irradiation dans les neutrons en créant des activités trop importantes des produits de fission. On dose l'uranium avec une grande facilité par irradiation à la pile. Nous avons utilisé la méthode (11) qui consiste à isoler le tellure 132 et à mesurer la radioactivité de son descendant, l'iode 132, dont le rayonnement est bien plus énergique :

$$n \rightarrow {}^{235}\mathrm{U}\ \text{fission} \begin{cases} \nearrow {}^{132}\mathrm{Te}^{*}\ (\beta- \text{ 0,3 MeV})\ \text{période 77 heures} \\ \searrow ?? \end{cases}$$
$$\searrow {}^{132}\mathrm{I}^{*}\ (\beta- \text{ 1 et 2 MeV})\ \text{période 2,4 heures.}$$

Ce dosage ne peut être perturbé par la présence de tellure dans l'échantillon irradié puisque l'isotope 132 ne peut pas être produit à partir de l'élément naturel mais seulement par fission nucléaire de l'uranium ou du thorium. La période de décroissance de 77 heures est très facilement identifiée et suffisamment différente de celles des isotopes créés éventuellement par réaction (n, γ) à partir des différents atomes de l'élément naturel (9heures, 30 heures, 17 jours, 32 jours, 90 jours). En outre on observe très nettement, pendant les premières vingt-quatre heures qui suivent la séparation chimique du tellure 132, la croissance de la radioactivité (elle double) due à l'iode 132, descendant du tellure 132, dont les $\beta-$ de 2,1 MeV sont plus facilement détectés (fig. 10).

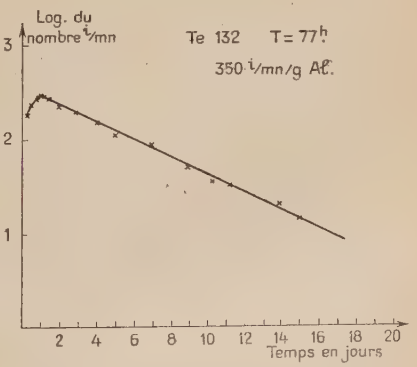


Fig. 10. — Etude de la décroissance de la radioactivité du tellure.

La séparation du tellure provenant de l'uranium est faite avant celle du groupe de l'hydrogène sulfuré. Après addition de 10 mg d'entraîneur, on réduit celui-ci en milieu chlorhydrique 3 N par du chlorhydrate d'hydrazine. La séparation est quantitative pour le tellure mais on a sur celui-ci des adsorptions d'ions étrangers que l'on élimine en le redissolvant dans l'acide nitrique et en le précipitant à nouveau après avoir chassé l'acide nitrique. Cette reprécipitation est effectuée plusieurs fois. Nous avons contrôlé par des essais traceurs avec du cuivre (12,8 heures), de l'antimoine (60 jours et 2,8 jours), de l'arsenic (26,8 heures) que ces éléments sont bien séparés du tellure par cette technique.

La sensibilité de la méthode est très grande puisque l'on a une activité de l'ordre de 2 000 impulsions par minute pour un microgramme d'uranium naturel irradié dans un flux de 10^{12} neutrons/cm^2/s pendant 160 heures. On peut encore très bien identifier la période du tellure avec une activité de 200 impulsions par minute dont on peut suivre la décroissance pendant 3 à 4 périodes.

Les teneurs en uranium trouvées dans l'aluminium de titre 99,99 p. 100 sont de l'ordre de 0,2 à 0,15 p. p. m.

Afin de connaître les activités qui sont dues dans chacun de nos groupes analytiques aux produits de fission, nous avons effectué avec une solution contenant les produits de fission de 0,2 microgramme d'uranium irradié à la pile la séparation chimique des différents groupes que nous étudions dans l'analyse de l'aluminium. On trouve que les activités des produits de fission sont de l'ordre de 0,2 à 2 p. 100 des activités des différents groupes. L'analyse de tous les éléments que nous dosons n'est donc pas gênée par la présence de cet uranium.

Dosage du thorium. — Le thorium donne par irradiation dans les neutrons des produits de fission qui, pour la plupart, sont les mêmes que ceux dus à la fission de l'uranium. Toutefois, la fission du thorium étant produite par les neutrons rapides, la quantité de thorium nécessaire pour obtenir l'activité de produit de fissions observée dans nos essais serait bien plus grande que la masse d'uranium trouvée dans notre aluminium.

Nous avons donc recherché le thorium dans nos aluminiums. Le dosage est effectué par le protactinium 233 (27,4 jours) qui est le fils du thorium 233 (23,5 minutes) obtenu par réaction (n, γ) à partir du thorium 232.

Le protactinium 233 est séparé par extraction à diisobutylcarbinol en milieu chlorhydrique. La teneur en thorium est de 0,3 p. p. m. dans l'aluminium 99,99 étudié.

Contrôles divers et essais synthétiques. — La mise au point des différentes séparations chimiques a été faite en utilisant les radioéléments

en traceurs. On a cherché des séparations quantitatives et produisant le moins d'entraînement possible des éléments d'un groupe par un autre.

Entraînements par les sulfures de cuivre et d'antimoine. — Les quantités d'éléments entraînés sur ces sulfures sont les suivantes :

Sodium $\leq$ 0,01 p. 100,
Manganèse $\leq$ 0,05 p. 100,
Gallium $\leq$ 0,2 p. 100,
Lanthane $\leq$ 1 p. 100.

On constate que l'adsorption du lanthane est la plus importante. Afin de déterminer l'adsorption de l'ensemble des éléments du groupe des oxalates, nous avons entrepris l'essai suivant : un échantillon d'aluminium est irradié, le groupe du sulfure de cuivre est séparé, on fait cristalliser le chlorure d'aluminium et on précipite les oxalates avec du lanthane entraîneur. Cet oxalate est redissous et après addition dans la solution de cuivre entraîneur on précipite le sulfure de cuivre. L'adsorption sur le sulfure de cuivre des éléments du groupe des oxalates est inférieure à 0,80 p. 100.

Entraînements par le chlorure d'aluminium cristallisé à 6 molécules d'eau. — Les adsorptions sont les suivantes :

Gallium $\leq$ 0,2 p. 100,
Groupe des oxalates $\leq$ 1 p. 100.

On a employé la même technique que dans l'essai précédent pour être exactement dans les mêmes conditions que dans l'analyse.

Entraînements par les oxalates de terres rares. — Nous n'avons étudié que l'adsorption du manganèse, celle-ci est de l'ordre de 0,1 p. 100 sur chaque précipité d'oxalate de lanthane.

Entraînements par le précipité des hydroxydes. — Ce précipité étant le dernier dans la suite de nos séparations, nous n'avions pas à envisager d'autre adsorption que celle du sodium. Celle-ci est inférieure à 0,1 p. 100 sur chaque précipité d'hydroxyde.

Rendements des différentes séparations chimiques. — Enfin nous avons constaté que les séparations des éléments dosés étaient quantitatives par rapport à des séparations effectuées directement à partir des solutions étalons. Les rendements sont de 90 à 100 p. 100, sauf pour le silicium :

Cuivre	100 p. 100
Gallium	90 p. 100
Manganèse	95 p. 100
Sodium	95 p. 100 $\pm$ 5 p. 100
Silicium	65 p. 100 $\pm$ 5 p. 100

Appareillage et réactifs. — Les précipités sont filtrés sur des rondelles de papier-filtre de 30 mm environ de diamètre, au moyen de l'appareil

Fig. 11. — Appareillage utilisé pour recueillir les précipités et effectuer la mesure de leur activité.

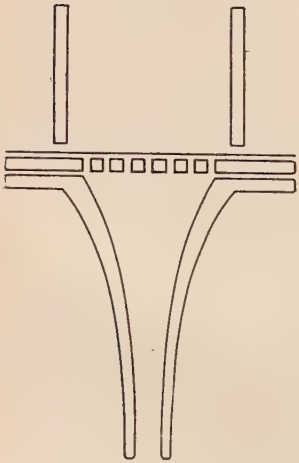


Fig. 12. — Schéma de l'appareil à filtration.

représenté sur les figures 11 et 12. Les rondelles de papier-filtre portant les précipités sont fixées sur des plaques en plexiglas par une bande de cellophane adhésive transparente. Un trou de 25 mm percé au centre de chaque porteur permet le centrage facile du précipité. Le compteur de Geiger-Müller type « cloche » à paroi mince (2 à 3 mg/cm²) est disposé au-dessus d'une boîte en plexiglas à glissières multiples, ce qui permet de placer le précipité à une distance convenable du compteur. Cet ensemble est protégé du rayonnement extérieur par une épaisseur de plusieurs centimètres de plomb (château de plomb). Les réactifs utilisés dans les analyses d'aluminium sont les suivants :

— eau distillée ;
— acide nitrique concentré ;
— acide chlorhydrique pur 12 N, 6 N, N, 0,3 N ;
— chlorhydrate d'hydrazine ;

— citrate d'ammonium, solutions de $pH \simeq 2{,}9$ à $3{,}4$;
— hydrogène sulfuré, solution de sulfure de sodium à 50 p. 100 ;
— ammoniaque concentrée pure ;
— éther éthylique ;
— oxalate d'ammonium saturé ;
— eau oxygénée pure (50 volumes) ;
— 8-ortho-oxyquinoléine, solution à 3 g p. 1 000 dans l'acide acétique cristallisable, amenée à 2 N ;
— solution à 3 g par litre en métal de : cuivre, antimoine, gallium, lanthane, yttrium (et terres yttriques), manganèse, tellure... ;
— résines Ionac et Dowex.

Microdosage du carbone dans l'aluminium après irradiation par les deutons (13). — Le dosage classique du carbone dans l'aluminium ne permettant pas de détecter moins de 500 parties par million de cet élément, nous avons appliqué la méthode de dosage après irradiation dans les deutons. Nous préciserons seulement les modifications apportées à la technique utilisée pour le dosage du carbone dans le fer qui est décrite dans le chapitre V.

Technique expérimentale. — Le parcours des deutons de 6,7 MeV dans l'aluminium étant de l'ordre de 0,20 mm, nous avons choisi cette valeur comme épaisseur de nos éprouvettes de façon à obtenir une irradiation complète de celles-ci. Leur surface était de $0{,}5 \times 7 = 3{,}5$ cm^2.

Après irradiation, l'échantillon est décapé dans une solution sodique, puis est attaqué à la soude dans l'appareil à distillation (voir chap. V). Par l'ampoule latérale on introduit le chlorure d'ammonium entraîneur dans le ballon et on chauffe. L'ammoniaque distillée est reçue dans une éprouvette graduée contenant quelques centimètres cubes d'acide sulfurique dilué. La mesure de l'activité de l'azote 13 distillé est effectuée dans des vases à liquides. La courbe de décroissance de l'activité montre que l'on a bien une période de 10 minutes.

Calcul de la teneur en carbone. — La mesure de l'activité de l'azote 13 est prise 30 minutes après la fin de l'irradiation.

Le calcul de la teneur en carbone est fondé sur les résultats obtenus dans le dosage du carbone dans le fer.

Nous trouvons pour le dosage du carbone dans le fer une activité en radioazote, pour une teneur en carbone de 0,001 p. 100 et une intensité de 1 microampère, de 460 impulsions par minute une demi-heure après la fin de l'irradiation. La surface des éprouvettes de fer était $0{,}5 \times 7 = 3{,}5$ cm^2.

Le parcours des deutons est, dans l'aluminium, 2,25 fois plus grand que dans le fer donc, pour des surfaces égales, le volume irradié est 2,25 fois plus grand pour l'aluminium que pour le fer. Mais, en raison des densités relatives, la masse irradiée sera dans l'aluminium seulement 0,77 fois celle du fer. Pour une teneur en carbone de 0,001 p. 100

dans l'aluminium on aura une activité en radioazote de 350 impulsions par minute une demi-heure après la fin de l'irradiation pour une intensité du faisceau de deutons d'un microampère. La teneur en carbone de l'aluminium sera obtenue par le calcul suivant :

$$\text{C p. 100} = \frac{\text{activité } {}^{13}\text{N à } (t + 30 \text{ minutes}) \text{ en impulsions/minute}}{1\,000 \times 350 \times \text{intensité de deutons en microampères}}.$$

Résultats des dosages. — Si l'aluminium n'est pas décapé après l'irradiation, nous trouvons des teneurs apparentes en carbone de l'ordre de 100 p. p. m. Seul un décapage à la soude, qui dissout la pellicule d'alumine, permet d'éliminer l'azote 13 produit à partir du carbone adsorbé très fortement sur celle-ci.

Les teneurs en carbone des aluminiums raffinés sont de l'ordre de 1 à 2 p. p. m. (0,0001 à 0,0002 p. 100). Nous remarquerons que la méthode de purification par la « zone fondue » n'abaisse pas cette teneur en carbone.

Applications de la méthode d'analyse après irradiation à la pile. — Cette méthode d'analyse a été appliquée au dosage des impuretés des aluminiums raffinés par double électrolyse et dont les titres conventionnels varient de 99,99 à 99,998 p. 100. Elle confirme les résultats antérieurs.

Enfin elle nous a permis surtout de suivre la purification de l'aluminium raffiné par une nouvelle méthode physique dite « de la zone fondue ».

Analyse des aluminiums raffinés de titres 99,99 p. 100 et 99,9986 p. 100. — Depuis les analyses de Gadeau (6) et de Urech (7), les aluminiums raffinés ont été l'objet de nombreuses études métallurgiques et analytiques. En particulier, Fahran (8) a fait au Laboratoire de Vitry de nombreuses analyses colorimétriques et spectrographiques de ces métaux. Les impuretés principales dosées successivement par ces auteurs sont le fer, le cuivre et le silicium. Fahran s'est attaché à doser d'autres impuretés qu'il décelait par spectrographie : sodium, zinc, magnésium, gallium et azote.

Nos analyses confirment les résultats obtenus pour les teneurs en cuivre et en silicium. Elles permettent toutefois un dosage très facile du cuivre jusqu'à des teneurs très faibles. Nous confirmons la présence de sodium dans les aluminiums raffinés mais les teneurs que nous trouvons sont notablement plus faibles que celles indiquées par Fahran. Nous dosons dans les aluminiums de titre 99,99 p. 100 et 99,998$_6$ p. 100 de 2 à 6 parties par million de sodium, soit de 2 à 4 fois moins que les résultats antérieurs. Pour le gallium, nous trouvons des teneurs de l'ordre de 0,5 p. p. m. dans le métal de titre 99,99 p. 100 et de

0,05 p. p. m. pour l'aluminium le plus pur. La spectrographie ne peut apprécier la teneur au-dessous de 2 p. p. m. Enfin, nous dosons de très

TABLEAU IV

Analyses des aluminiums raffinés par double électrolyse.

Eléments dosés	Titres conventionnels 99,990 p. 100	Titres conventionnels 99,998 p. 100	Auteurs des analyses et techniques utilisées
Silicium	50	9	Gadeau, colorimétrie.
	40	10	Urech, colorimétrie.
	37 ± 5 (*)	15 ± 5 (*)	Activation à la pile.
Fer	40	2	Gadeau, colorimétrie.
	30	4	Urech, colorimétrie.
	25 à 30 (*)	2 à 5 (*)	Colorimétrie.
Cuivre	10	3	Gadeau, colorimétrie.
	20	2	Urech, colorimétrie.
	3 à 12 (*)	2 ± 0,2 (*)	Activation à la pile.
Zinc	4		Fahran, colorimétrie.
	5		Caron, polarographie.
Magnésium	1,5		Fahran, colorimétrie.
Arsenic	⩽ 0,1 (*)	⩽ 0,1 (*)	Activation à la pile.
Manganèse	0,5 (*)	0,08 à 0,2 (*)	Activation à la pile.
Gallium	⩽ 2		Fahran, spectrographie.
	0,5 (*)	0,05 (*)	Activation à la pile.
Nickel	⩽ 2		Caron, spectrographie.
Sodium	2 à 6 (*)	2 à 4 (*)	Activation à la pile.
Azote	4 à 7	1 à 2	Fahran, colorimétrie.
Carbone	1 à 2 (*)	1 à 2 (*)	Activation au cyclotron.

Résultats exprimés en partie par million (1 p. p. m. = 0,0001 p. 100).
Les astérisques indiquent les résultats obtenus par l'auteur.

faibles traces de manganèse dans ces aluminiums raffinés : 0,5 p. p. m. dans l'aluminium 99,99 p. 100 et 0,08 p. p. m. dans le métal le plus pur titrant 99,998 p. 100.

Le tableau IV rassemble les résultats de toutes les analyses de métaux de titres conventionnels 99,99 p. 100 et 99,998 p. 100.

On remarque que tous nos dosages confirment l'écart de pureté entre les aluminiums de titre le plus élevé (99,998 p. 100) et ceux obtenus de façon courante (99,99 p. 100) dans l'industrie de l'aluminium raffiné.

Etude de la purification de l'aluminium raffiné par la méthode de la « zone fondue ». — Mise au point des conditions opératoires. — L'application à la purification de l'aluminium de la méthode de la « zone fondue » a nécessité de nombreux dosages ; ceux-ci ont permis de mettre au point les meilleures conditions de purification et de connaître l'évolution du titre du métal obtenu.

La méthode de la « zone fondue » consiste à déplacer un grand nombre de fois, toujours dans le même sens, une zone fondue d'une extrémité à l'autre d'un barreau de métal contenu dans une nacelle en alumine. Les impuretés, plus solubles dans le métal liquide que dans le solide, sont amenées progressivement à une extrémité du barreau. Le facteur le plus important pour obtenir une bonne purification est la vitesse de déplacement de la zone fondue ; celle-ci a été déterminée par Montariol en utilisant un aluminium contenant de faibles traces de zinc radioactif (Zn 65) (14). Il est en effet très facile de mesurer sans séparation chimique quelle est la purification obtenue pour une vitesse de déplacement donnée et on peut ainsi déterminer des conditions de fonctionnement favorables. Toutefois, il est nécessaire d'effectuer l'analyse de l'aluminium pour connaître le facteur de purification des autres impuretés pour lesquelles nous n'avons pas toujours d'isotopes pouvant être utilisés comme traceurs radioactifs. D'ailleurs, seule l'analyse permet de déterminer la pureté réelle du métal obtenu car celui-ci peut être pollué par la nacelle.

Tableau V

Vitesse de déplacement	Nombre de passages	Pourcentage de cuivre éliminé
1 cm/minute	10	5 p. 100
1,2 cm/heure	2	53 »
0,5 cm/heure	3	96,5 »
0,25 cm/heure	3	95 »

Le tableau V donne les pourcentages de cuivre éliminé en fonction de la vitesse de déplacement de la zone fondue.

Ces résultats conduisent à choisir une vitesse de déplacement de la zone fondue de 0,5 cm par heure.

Nous avons pu montrer aussi que l'efficacité de chaque passage de la zone fondue diminue à mesure que le nombre de ceux-ci augmente (tableau VI).

TABLEAU VI

Nombre de passages	Teneur en cuivre de la tête du barreau
0	6,2 p. p. m.
3	0,7 »
6	0,16 »
9	0,06 »

La courbe de la figure 13 montre la répartition du cuivre dans le barreau après neuf passages de la zone fondue.

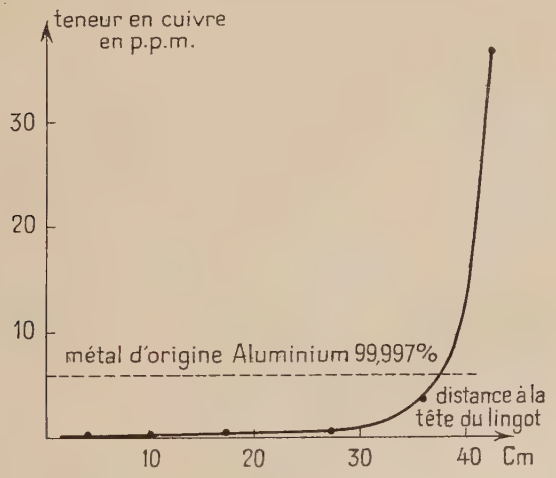


Fig. 13. — Répartition du cuivre dans un barreau d'aluminium après 9 passages de la « zone fondue ».

ANALYSE DES ALUMINIUMS PURIFIÉS PAR LA MÉTHODE DE LA « ZONE FONDUE ». — Nous avons fait deux essais de purification : l'un à partir d'un aluminium de titre conventionnel 99,99 p. 100, au cours duquel

nous avons coupé le barreau à 5 cm de l'extrémité chargée en impuretés après deux passages de la zone fondue, l'autre à partir d'aluminium de titre conventionnel 99,997 p. 100 où l'extrémité riche en impuretés a été sectionnée après le 3e et le 6e passage de la zone fondue et remplacée par du métal pur.

Il a été vérifié par des essais traceurs que la substitution de métal

Tableau VII

Premier essai de purification.
Analyses après 2 passages de la zone fondue.

Impuretés	Position dans le barreau (cm)					Métal avant purification 99,992 p. 100
	1,5	4,5	9	35	40 fin	
Cuivre (p. p. m.)	1,5	1,5	1,9	20	90	10 à 11
Sodium (p. p. m.)	0,5				1,4	5 à 6
Groupe des oxalates et hydroxydes Activité totale en impulsions/min/g	150	130		300	6 000	400 à 500

L'activité du groupe des oxalates et hydroxydes est mesurée 24 heures après l'arrêt de la pile.

pur à la partie du lingot enrichie en impuretés permet de relever le taux de purification et d'accroître la quantité de métal raffiné (14).

Les quantités des différents éléments sont exprimées en parties par million (1 p. p. m. = 0,0001 p. 100).

Pour les métaux du groupe des oxalates et du groupe des hydroxydes les teneurs des différents prélèvements sont évaluées par la mesure de l'activité acquise au cours de l'irradiation, celle-ci est exprimée en impulsions par minute par gramme d'aluminium.

Des analyses déjà anciennes ont montré que le sodium s'élimine de l'aluminium fondu par évaporation (9).

Dans chaque cas des analyses ont été faites à différents stades de la purification. Les résultats des analyses sont reportés sur les tableaux VII, VIII, IX, X, XI, où la position de chaque prélèvement est donnée par sa distance à la tête du lingot.

TABLEAU VIII. — *Premier essai de purification. Analyses après 3 passages de la zone fondue.*

Impuretés	Position dans le barreau (cm)								Métal avant purification
	1	4	8	8,5	15	22	30	35 fin	99,992 p. 100
Cuivre (p. p. m.)	0.4 à 0,6	0,75	1	0,85	1,4	3,1	6,6	21	10 à 11
Sodium (p. p. m.)	$\leq$ 0,2							0,8	5 à 6
Fer (p. p. m.) (colorimétrie)	6	7	5,5		8,6		11	27	21 à 25
Silicium (p. p. m.)	$\leq$ 3	$\leq$ 3							30 à 37
Groupe des hydroxydes et oxalates *a*) *b*) Activité en imp./min/g	1 000 650	2 100 680	1 650 650			2 700 970		11 000 10 000	16 000 à 18 000 7 500 à 9 000

a) L'activité des éléments de courte période est mesurée 10 heures après l'arrêt de la pile.
b) L'activité des éléments de longue période est mesurée 24 heures après l'arrêt de la pile.

TABLEAU IX. — *Deuxième essai de purification. Analyses après 3 passages de la zone fondue.*

Impuretés	Position dans le barreau (cm)				Métal avant purification
	0,5	2	39	43 fin	99,997 p. 100
Cuivre (p. p. m.)	1,1	0,7	12	60	6,2 $\pm$ 0,1
Hydroxydes + oxalates *a*) *b*) Activité en imp./min/g	740 125	200	200	35 000 10 000	4 000 850

TABLEAU X. — *Deuxième essai de purification. Analyses après 6 passages de la zone fondue.*

Impuretés	Position dans le barreau (cm)					Métal avant purification 99,997 p. 100
	0	2	8	38	43 fin	
Cuivre (p. p. m.)	0,55	0,16	1	5,6	140	6,2 ± 0,1
Hydroxydes+oxalates *a*) *b*) Activité en imp./min/g	 340 70			 480 130	 45 000 12 500	 4 000 850

a) L'activité des éléments de courte période est mesurée 10 heures après l'arrêt de la pile.
b) L'activité des éléments de longue période est mesurée 24 heures après l'arrêt de la pile.

TABLEAU XI. — *Deuxième essai de purification. Analyses après 9 passages de la zone fondue.*

Impuretés	Position dans le barreau (cm)						Métal avant purification 99,997 p. 100
	2	9	17	27	38	43 fin	
Cuivre (p. p. m.)	0,1	0,06	0,2 à 0,5	0,5	3,6	42	6,2 ± 0,1
Fer (p. p. m.) (colorimétrie)	4	7		11		17	13
Gallium (p. p. m.)			≦ 0,01				0,05
Manganèse (p. p. m.)			0,04				0,08
Sodium (p. p. m.)		≦ 0,2					2
Azote (p. p. m.) (colorimétrie)		≦ 5					2 à 4
Carbone (p. p. m.)		1 à 2					1 à 2

Ces analyses montrent que l'on obtient un métal de très haute pureté dont la teneur en impuretés est certainement inférieure à 10 parties par million. Le titre évalué par la mesure de la résistance résiduelle (15) est de 99,999$_2$ p. 100 ce qui confirme bien les résultats des analyses.

Etude de l'influence des traces ultimes d'impuretés sur les propriétés de l'aluminium. — Plusieurs chercheurs étudient dans notre Laboratoire certaines propriétés de ce métal de très haute pureté. Ils ont mis

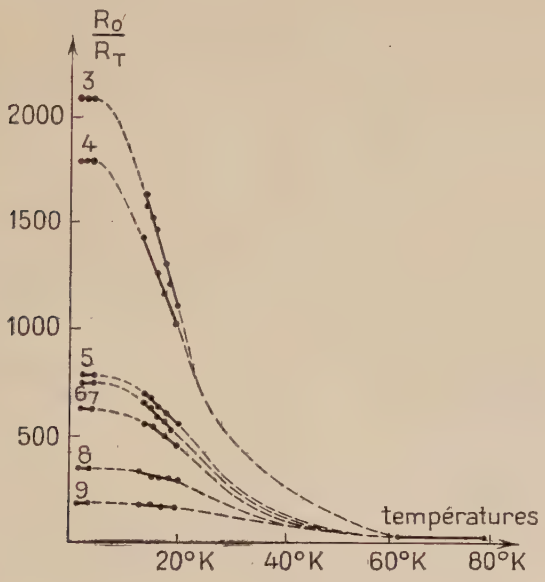


Fig. 14. — Variation de la conductibilité $\left(\frac{R_0}{R_T}\right)$ en fonction de la température de la mesure pour des aluminiums recuits 4 jours à 400° C.

Les courbes sont relatives (de bas en haut) aux aluminiums de titres :

9 : 99,9$_{85}$ p. 100.
8 : 99,98 p. 100.
7 : 99,99$_0$ p. 100.
6 : 99,99$_2$ p. 100.
5 : 99,99$_2$ p. 100.
4 : 99,996$_8$ p. 100.
3 : 99,997$_5$ p. 100.

Les numéros des courbes correspondent à ceux du tableau XII.

en évidence l'influence des teneurs très faibles en impuretés sur la polygonisation, la corrosion, la conductibilité à basse température.

La polygonisation de l'aluminium peut être provoquée, après une trempe à l'eau à partir de 630° C, par un long recuit à cette température ; le temps nécessaire pour observer la striation des taches de Laüe

est de 12 heures pour un métal de titre 99,999 p. 100 et de 100 heures si le titre est de 99,5 p. 100 seulement (2*b*).

Il a été montré que la vitesse de la corrosion intergranulaire et superficielle de l'aluminium varie très fortement en fonction de la pureté du métal étudié (14).

Enfin nous insisterons tout particulièrement sur les résultats obtenus

TABLEAU XII. — *Analyse des aluminiums (teneurs en p. p. m.).* 1 p. p. m. = 0,0001 p. 100.

Echantillon	Provenance	Titre conventionnel adopté	Cu	Fe	Si	Na	Zn	Mg	N
1	Zone fondue	(**) $99{,}999^{2}$ p. 100	0,06	4		$\leq$ 0,2		—	5 à 6
2	Zone fondue	(**) $99{,}998^{2}$ p. 100	0,5	5 à 6	$\leq$ 3	$\leq$ 0,2		—	5 à 6
3	Double électrolyse	(**) $99{,}99^{75}$ p. 100	2 $\pm$ 0,2	2 à 4	15 $\pm$ 3	4 $\pm$ 1		—	1 à 2
4	Double électrolyse	$99{,}99^{65}$ p. 100	5	5 à 6	—	4		—	1 à 2
5	Double électrolyse	(**) $99{,}99^{2}$ p. 100	9,5	—	—	4	—	—	—
6	Double électrolyse	(*) $99{,}99^{2}$ p. 100	4	25	37 $\pm$ 5	6 à 7	5	1,5	1 à 2
7	Double électrolyse	(**) 99,990 p. 100	8,5	30 à 35	—	3	5	—	1 à 2
8	Raffiné	(*) 99,98 p 100	60	20	40 $\pm$ 5	4	60	—	—
9	Raffiné	(*) $99{,}9^{65}$ p. 100	140	70	100 $\pm$ 20	2	35	—	—

(*) Titre déterminé par analyse chimique.
(**) Titre déterminé par la mesure de la résistance résiduelle
L'échantillon de métal n° 3 nous a été donné aimablement par M. R. Gadeau. Son titre conventionnel habituel est 99,998 p. 100, valeur obtenue en ne tenant compte que des dosages du silicium, du fer et du cuivre.

par la mesure de la conductibilité à basse température (2*e*) (15). Le tableau XII donne les analyses des aluminiums étudiés. On constate sur les courbes des figures 14 et 15 qu'entre 2,2° K et 4,2° K la résistance d'un métal reste constante ; cette valeur est appelée résistance résiduelle.

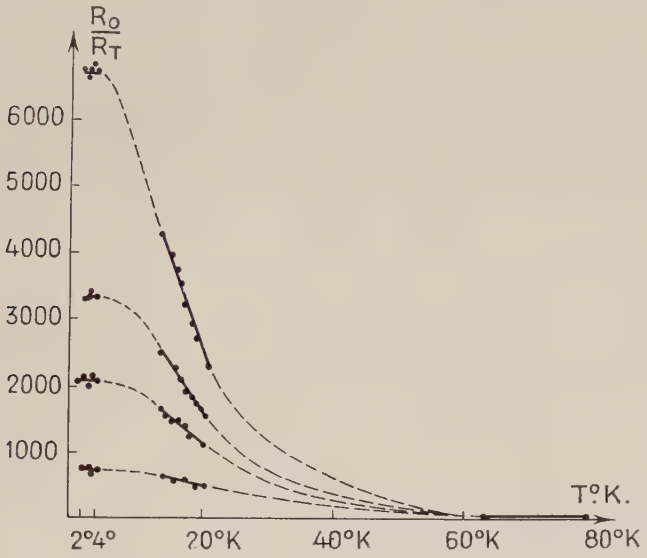


Fig. 15. — Variation de la conductibilité $\left(\frac{R_0}{R_T}\right)$ en fonction de la température de la mesure pour des aluminiums recuits 4 jours à 400° C.

Les courbes sont relatives (de bas en haut) aux aluminiums :

6 : 99,99$_2$ p. 100. 2 : 99,998$_2$ p. 100.
3 : 99,997$_5$ p. 100. 1 : 99,999$_2$ p. 100.

Les numéros des courbes correspondent à ceux du tableau XII.

Ces mêmes courbes montrent que la conductibilité à basse température de l'aluminium recuit 4 jours à 400° C est d'autant plus grande que la pureté du métal est plus élevée. Le résultat de la mesure du rapport $\left(\frac{R_0}{R_T} = \frac{R_0}{R_{4,2° K}}\right)$ pour les métaux que nous avons analysés est donné dans le tableau XIII.

Le titre conventionnel des aluminiums 99,997$_5$ p. 100, 99,99$_2$ p. 100, 99,98 p. 100 et 99,965 p. 100 est obtenu en retranchant de 100 les teneurs en impuretés dosées. En portant en ordonnées la résistance résiduelle (exprimée par le rapport $\frac{R_{4,2° K}}{R_0}$) et en abscisses le nombre total de parties

par million d'impuretés, on peut tracer une droite qui passe très près des points représentatifs de ces quatre aluminiums et par l'origine des coordonnées (fig. 16).

Tableau XIII

Echantillon	$\frac{R_0}{R_{4,2K}}$
1. $99{,}999_2$ p. 100	6 700
2. $99{,}99_3$ »	3 300
3. $99{,}97_5$ »	2 050 à 2 200
6. $99{,}99_2$ »	740
8. $99{,}9_8$ »	345
9. $99{,}9_{05}$ »	180

Cette courbe permet d'attribuer un titre conventionnel aux aluminiums dont on connaît la résistance résiduelle. Ainsi, pour les aluminiums préparés par la méthode de la « zone fondue » on trouve un titre de

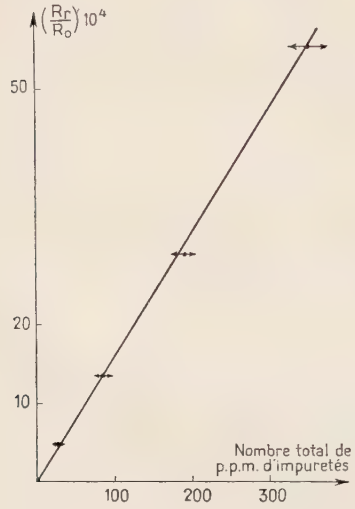


Fig. 16 — Relation entre la résistance résiduelle de l'aluminium et sa teneur en impuretés (en parties par million).

$99{,}998_2$ p. 100 pour le métal du premier essai et $99{,}999_2$ p. 100 pour celui obtenu au cours du deuxième essai de purification.

Nous étudierons dans le chapitre suivant la recristallisation après écrouissage de cet aluminium.

CHAPITRE III

Etude de la recristallisation de l'aluminium de très haute pureté après écrouissage.

Dans notre Laboratoire plusieurs chercheurs ont mis en évidence l'influence des traces ultimes d'impuretés sur la recristallisation de l'aluminium raffiné par double électrolyse dont le titre conventionnel est supérieur à 99,99 p. 100. L'étude des propriétés mécaniques et la micrographie ont montré que les échantillons les plus purs, dont la teneur en impuretés est voisine de 20 parties par million, recristallisent à la température ordinaire (16) (17) (18) après un écrouissage de 96 p. 100 alors que le métal contenant 100 parties par million d'impuretés recristallise à plus de 250° Celsius. Ainsi la température de recristallisation augmente de 200° environ pour une différence de 80 parties par million d'impuretés ; par contre elle varie très peu par l'addition de 0,1 p. 100 (1 000 p. p. m.) d'impuretés à l'aluminium 99,99 p. 100 (17). Il était donc très important de déterminer la température de recristallisation de l'aluminium de très haute pureté préparé par la méthode de la « zone fondue » dont la teneur en impuretés est inférieure à 10 parties par million. Nous avons effectué cette étude par diffraction des rayons X, technique facilement utilisable aux basses températures auxquelles recristallise cet aluminium.

Préparation des éprouvettes. Conditions d'écrouissage. — Nous avons utilisé des éprouvettes écrouies à 96 p. 100 par laminage ; le degré d'écrouissage étant défini par la relation :

$$e = \frac{E_0 - E}{E_0}$$

E_0 épaisseur initiale,
E épaisseur finale,

Le métal a été prélevé dans les parties les plus pures des deux premiers barreaux d'aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue ». Avant de laminer un échantillon on en dressait les faces à la lime et on le décapait à la soude et à l'acide chlorhydrique distillé. Cet aluminium ne s'écrouit pas à la température ordinaire, nous avons dû le laminer en chambre froide ; les cylindres du laminoir étaient à la température de — 15° Celsius. Entre deux réductions d'épaisseur, l'éprouvette était maintenue dans l'azote liquide (— 193° C). La conservation de l'aluminium écroui et toutes les opérations de mise en forme des éprouvettes pour l'étude aux rayons X étaient faites dans l'azote liquide.

Réalisation des diagrammes de rayons X. — Comme le montre la figure 17, l'éprouvette est maintenue aux trois quarts dans l'azote liquide par une pince en « plexiglas » ; le faisceau de rayons X traverse l'aluminium à environ 10 mm au-dessus du niveau de l'azote liquide, région où la température ne dépasse jamais — 110° Celsius, ce qui a été contrôlé en déposant une goutte d'alcool dont on vérifie la solidification (— 112° C). Les diagrammes par transmission sont obtenus avec le rayonnement non filtré d'une anticathode de cuivre (38 kV).

La distance du film à l'échantillon est de 3 cm.

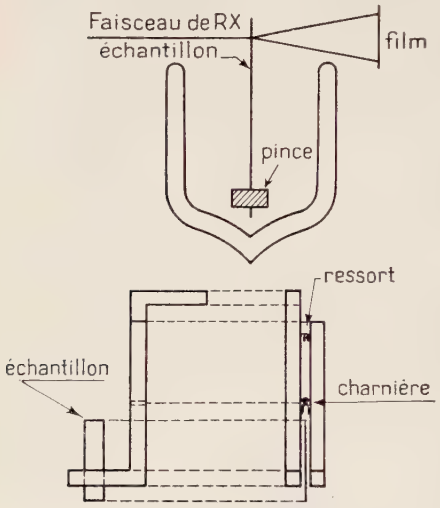


Fig. 17. — Schéma du dispositif utilisé pour examiner les échantillons aux rayons X.

Méthode utilisée pour effectuer les recuits aux basses températures. — L'aluminium écroui a été recuit pendant des temps très longs à des températures s'échelonnant de — 78° à 600° Celsius. Pour un recuit à basse température, l'éprouvette est mise dans un tube à essai rempli d'alcool éthylique ; celui-ci est plongé dans un mélange thermostatique contenu dans un vase de Dewar (tableau XIV).

Tableau XIV

Températures de recuit	Mélanges thermostatiques
0° C	Glace et eau.
— 23° C	Tétrachlorure de carbone : solide et liquide en équilibre.
— 35° C	Tétraline : solide et liquide en équilibre.
— 45° C	Tétrachlorure d'acétylène : solide et liquide en équilibre.
— 50° C	Alcool hexylique : solide et liquide en équilibre.
— 65° C	Chloroforme : solide et liquide en équilibre.
— 78° C	Neige carbonique-acétone.

Fig. 18. — Diagrammes de rayons X obtenus avec de l'aluminium pur écroui (à gauche) et recuit 2 mois 1/2 à — 78° C (à droite).

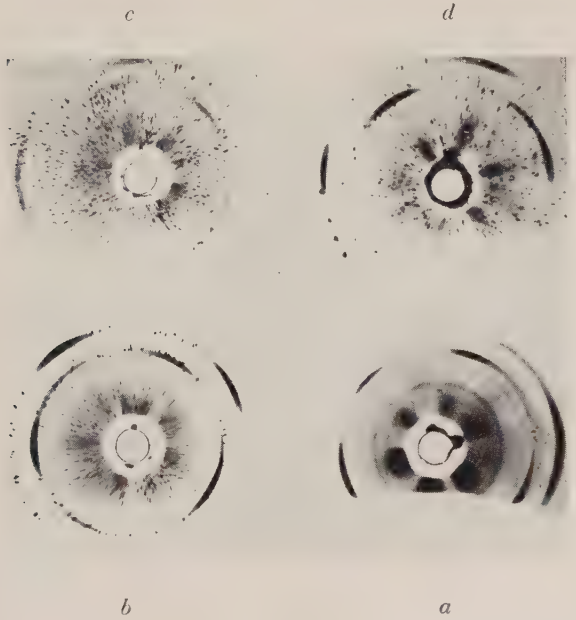


Fig. 19. — Diagrammes de rayons X obtenus avec de l'aluminium pur écroui et après différents temps de recuit à — 45° C :

a) Métal écroui,
b) 22 heures de recuit,
c) 3 jours de recuit,
d) 6 jours de recuit.

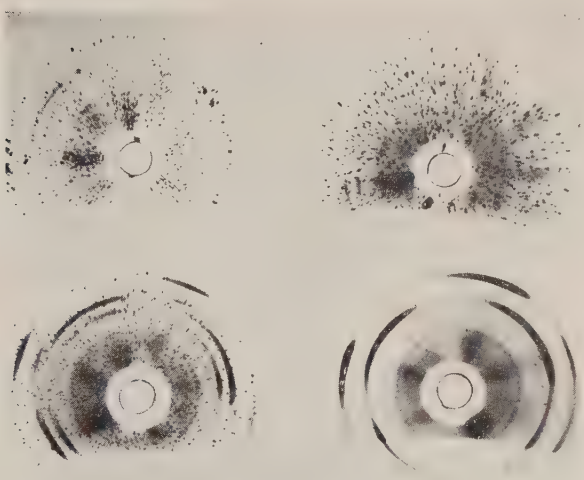
Fig. 20. — Diagrammes de rayons X obtenus avec de l'aluminium pur écroui et après différents temps de recuit à — 23° C.

a) Métal écroui,
b) 2,30 heures de recuit,
c) 6 heures de recuit.
d) 11 heures de recuit.

Fig. 21. — Diagrammes de rayons X obtenus avec de l'aluminium pur.

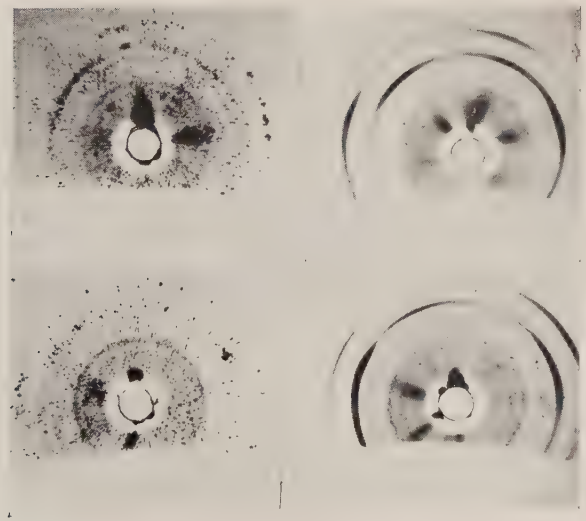
a) Métal écroui,
b) Recuit de 15 minutes à 0° C,
c) Métal écroui,
d) Recuit de 5 minutes à + 26° C.

c *d*



b Fig. 20. *a*

b *a*



d Fig. 21. *c*

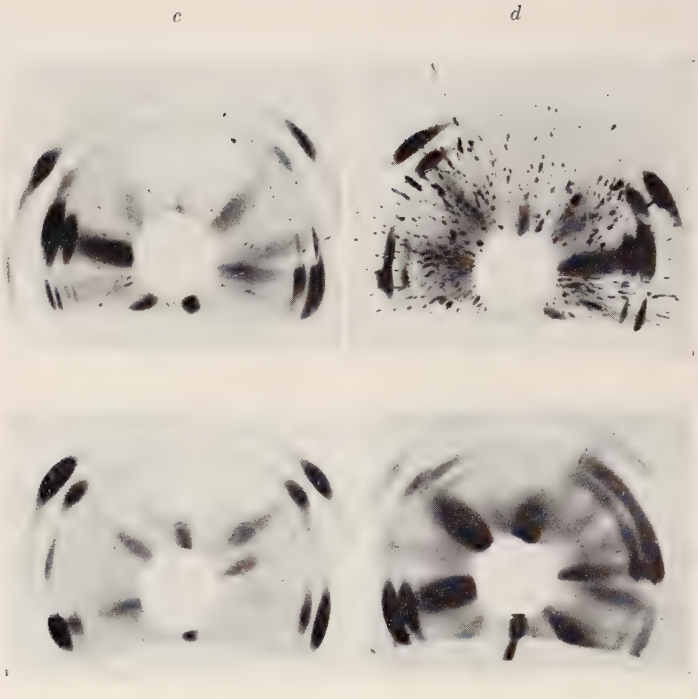


Fig. 22. — Diagrammes de rayons X obtenus avec de l'aluminium pur après différents recuits.
a) 4 jours 1/2 à — 65° C, *c*) 18 heures à — 50° C,
b) 3 heures à — 50° C, *d*) 3 jours à — 50° C.

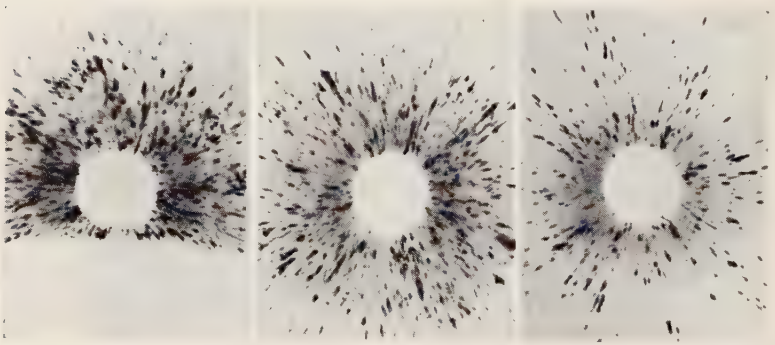


Fig. 23. — Diagrammes de rayons X obtenus avec de l'aluminium pur après différents recuits, de gauche à droite : 3 jours 1/2 à — 45° C, 16 heures à + 20° C, 30 heures à + 150° C.

Recristallisation de l'aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue ». — ***Aluminium provenant du premier essai de purification.*** — Le métal écroui donne un diagramme de fibre caractéristique qui est reproduit sur chaque figure. Les anneaux ponctués de la glace qui se dépose sur le métal pendant l'exposition aux rayons X sont quelquefois visibles sur les diagrammes.

Recuits à — 78° C. — Après 2 mois 1/2 de recuit à — 78° Celsius, il n'y a pas d'évolution visible sur le diagramme (fig. 18).

Recuits à — 45° C. — On observe un début de recristallisation après 10 à 20 heures de recuit. Celle-ci s'accentue très nettement dans les jours suivants; d'une plage à l'autre de l'éprouvette la recristallisation est toutefois plus ou moins avancée (fig. 19).

Recuits à — 23° C. — Après 2 heures 1/2 de recuit on constate une recristallisation très nette et après 11 heures celle-ci est presque complète (fig. 20).

Recuits à 0° C et + 26° C. — La recristallisation est très rapide puisque les diagrammes montrent qu'elle est achevée en moins de 15 minutes à 0° Celsius et en moins de 5 minutes à 26° Celsius (fig. 21).

Aluminium provenant du deuxième essai de purification. — Cet aluminium qui est plus pur a été étudié de façon plus complète. Nous avons suivi l'évolution de sa recristallisation de — 78° à 600° Celsius par des recuits successifs effectués sur une même éprouvette.

Recuits à — 78° C. — Il n'y a pas d'évolution visible sur le diagramme après 8 jours de recuit.

Recuits à — 65° C. — Après 4 jours 1/2 de recuit on observe un très léger début de recristallisation en quelques points de l'éprouvette. On poursuit le recuit à — 50° C (fig. 22).

Recuits à — 50° C. — Après 3 heures de recuit, la recristallisation s'accentue et en 18 heures elle apparaît dans toute l'éprouvette sans toutefois être complète après 3 jours (fig. 22). Mais le degré d'avancement de la recristallisation étant différent d'une extrémité à l'autre de l'éprouvette, nous avons été conduit à la couper en deux. Les recuits ont été poursuivis sur ces deux éprouvettes à des températures plus élevées.

Recuits à — 45° C. — En 3 jours 1/2 l'une des éprouvettes étudiées est complètement recristallisée et sur l'autre éprouvette on observe une très lente évolution de la recristallisation (fig. 23).

Recuits à — 35° C. — La seconde éprouvette a dû être recuite 27 jours à — 35° Celsius pour que sa recristallisation soit complète.

Recuits a haute température et micrographies. — Après ces recuits à basse température les mêmes échantillons sont portés successivement plusieurs jours à 40°, 150°, 500° et 600° Celsius. Après chaque recuit on examine par micrographie les échantillons.

Nos diagrammes de rayons X après le recuit à 40° C ont le même

Fig. 24. — Micrographie d'un échantillon d'aluminium pur recristallisé à — 45° C et recuit ensuite à + 20° C pendant 16 heures et à + 40° C pendant 3 heures. Le polissage électrolytique est fait après le dernier recuit (G = 125).

Fig. 25. — Micrographie d'un échantillon d'aluminium pur recristallisé à + 20° C montrant des déplacements de joints de grains à basse température (+ 20° C) en quelques heures (G = 520).

aspect que ceux obtenus après recuit à — 45° et — 35° et la micrographie montre que l'on a des cristaux de dimensions assez petites (fig. 24). Après les recuits à + 20° C, on observe de légères migrations des joints de grains (fig. 25). Il n'y a pas grossissement notable des cristaux à 150 et même à 600° C.

Comparaison avec l'aluminium raffiné de titre conventionnel 99,998 p. 100. — Les lingots d'aluminium raffiné par double électrolyse, de titre conventionnel 99,998 p. 100, sont hétérogènes et il semble y avoir une variation de pureté d'un endroit à un autre. L'étude que nous avons effectuée, dans les mêmes conditions que pour les aluminiums purifiés par la méthode de la « zone fondue », montre que les éprouvettes recristallisent entre 0° et 100° Celsius. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus par Calvet, Trillat et Païc (16), Chossat, Lacombe et Chaudron (17) et Nauton (18).

Comparaison des résultats obtenus par l'étude aux rayons X et par conductibilité à basse température. — On sait que la résistance d'un métal à très basse température est fonction du degré de perfection de son réseau. Le métal étant parfaitement recristallisé, la résistance est d'autant plus faible que la teneur en impuretés est plus basse.

Montariol a étudié la recristallisation de l'aluminium purifié par la méthode de la « zone fondue » en suivant, après écrouissage à basse température, la variation de la conductibilité électrique à basse température pour des recuits isochrones d'une durée de 4 jours (fig. 26) Il porte en ordonnées la valeur du rapport de la résistance à la température ordinaire à la résistance à la température de l'hydrogène liquide, et en abscisses les températures Celsius des recuits (14) (15). Les métaux étudiés sont l'aluminium raffiné de titre conventionnel 99,998 p. 100 et les deux aluminiums purifiés par la méthode de la « zone fondue ». La valeur du rapport $\frac{R_0}{R_T}$ est la même pour ces trois métaux à l'état écroui ; en effet, le nombre de défauts physiques est tel que l'influence des impuretés est négligeable.

A une température de recuit de moins 78° Celsius, on note une différence entre les aluminiums purifiés par la méthode de la « zone fondue » et le métal de titre 99,998 p. 100 ; le métal le plus pur est en évolution, sa conductibilité étant légèrement plus élevée, mais nos diagrammes de rayons X ne permettent pas de s'en rendre compte. Après le recuit à — 45°, l'écart entre le 99,998 p. 100 et les deux aluminiums les plus purs s'accentue ; c'est la température à laquelle ceux-ci recristallisent d'après les diagrammes de rayons X.

Pour des recuits à des températures supérieures, ces trois aluminiums donnent des rapports $\frac{R_0}{R_T}$ d'autant plus grands que leur pureté est plus élevée.

En conclusion, nous montrons que les traces ultimes d'impuretés jouent un rôle très important sur la température de recristallisation de l'aluminium pur. Après un écrouissage à froid de 96 p 100 un métal contenant 100 p. p. m. d'impuretés recristallise à environ 250° C. Si la teneur en impuretés est de l'ordre de 20 p. p. m., cette température se situe entre 0° et 100°. Enfin, l'aluminium à moins de 10 p. p. m. d'impuretés recristallise entre — 45° et — 35° Celsius.

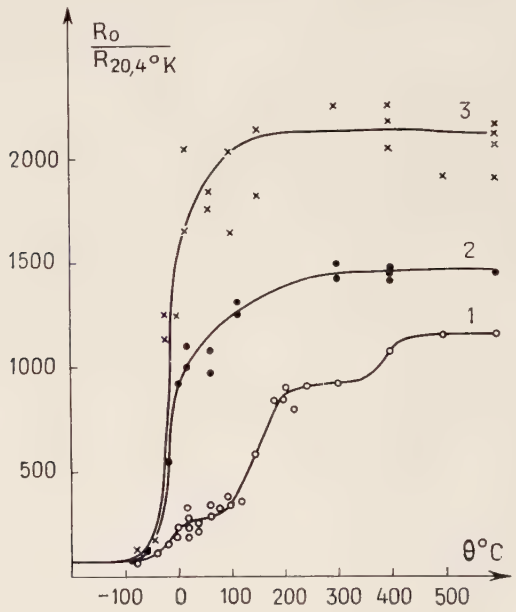


Fig. 26. — Variation de la conductibilité $\left(\text{exprimée par le rapport } \frac{R_0}{R_{20,4^\circ K}}\right)$ à la température de l'hydrogène liquide d'échantillons d'aluminium en fonction de la température (en degrés Celsius) d'un recuit de 4 jours.

1. Aluminium de titre conventionnel 99,998 p. 100.
2. Aluminium du premier essai de purification par la méthode de la « zone fondue ».
3. Aluminium du deuxième essai de purification par la méthode de la « zone fondue ».

L'étude aux rayons X et par micrographie permet de constater que les cristaux formés à très basse température ne grossissent pas sensiblement au cours de recuits à des températures plus élevées. Mais la conductibilité montre que le réseau de l'aluminium le plus pur n'atteint son état de perfection maximum que pour une température de recuit de 150° Celsius environ.

CHAPITRE IV

Analyse systématique du fer pur après irradiation à la pile atomique.

Différents procédés de préparation de fer pur ont été mis au point au Laboratoire de Vitry (1) (2c) ; ce travail a nécessité l'emploi constant de la méthode d'analyse systématique après irradiation à la pile atomique. Avant utilisation, la pureté de chaque échantillon de fer pur était caractérisée par les dosages du cuivre, de l'arsenic, du manganèse, du nickel et du cobalt.

Conditions d'irradiation à la pile atomique. — L'irradiation des éléments donnant naissance à des isotopes radioactifs de courte période (2 à 12 heures) produit très rapidement la radioactivité maximum qu'il est possible d'obtenir pour un flux de neutrons déterminé (fig. 1, chap. premier). Pour le dosage du manganèse, du cuivre, du nickel et de l'arsenic, nous irradions nos échantillons pendant environ 40 heures dans la pile de Châtillon. Le cobalt est dosé après une irradiation de 7 jours à la pile de Saclay.

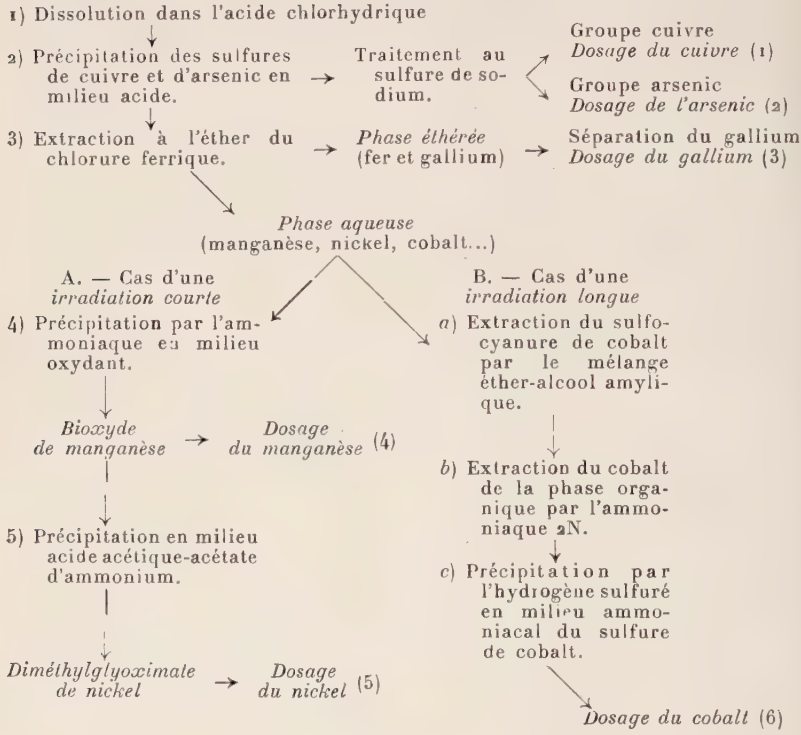
Schéma des séparations chimiques. — Après irradiation, l'échantillon est soigneusement décapé, pesé et dissous. On ajoute alors les entraîneurs des éléments à doser et on procède, comme le montre le tableau XV, à la séparation chimique des impuretés. Dans chacun des précipités obtenus on peut trouver plusieurs éléments : l'impureté dosée sera caractérisée par la période de décroissance de l'isotope produit pendant l'irradiation. Si cette identification est incertaine, cas de deux isotopes de périodes voisines, on procédera à une subdivision de ce groupe analytique par de nouvelles séparations chimiques.

Description de la technique opératoire. — ***Irradiation des échantillons.*** — On met à irradier un échantillon de fer d'environ 1 g et des étalons de chaque impureté à doser; ceux-ci, d'un poids de 10 mg environ, sont enveloppés dans une feuille mince d'aluminium :

cuivre, sous forme métallique,
arsenic, sous forme d'anhydride arsénieux,
manganèse, sous forme de sulfate de manganèse,
cobalt, sous forme métallique,
nickel, sous forme métallique.

TABLEAU XV

Analyse du fer pur. Schéma des séparations chimiques.



Dissolution des échantillons. — Après irradiation, on décape les échantillons 5 minutes dans l'acide chlorhydrique dilué et froid, de façon à éliminer les impuretés superficielles. On pèse et on dissout à chaud dans 30 cm³ d'acide chlorhydrique 6 N.

Séparation du groupe de l'hydrogène sulfuré. — On ajoute environ 30 cm³ d'eau distillée, 3 cm³ d'une solution de cuivre entraîneur et on sature à l'hydrogène sulfuré. Le sulfure de cuivre précipite et entraîne les impuretés du deuxième groupe analytique. On effectue une seconde précipitation avec une même quantité d'entraîneur cuivre.

On étudie alors la courbe de décroissance de la radioactivité du précipité. En général, les fers purs analysés contiennent surtout du cuivre (période 12,8 heures) ; on trouve parfois de l'arsenic (26,8 heures) et

des éléments de périodes différentes dont les activités sont faibles. La période la plus fréquente est de l'ordre de 3 jours.

Extraction à l'éther du fer et du gallium. — Après addition de 3 cm³ de chaque solution d'entraîneurs manganèse, nickel et cobalt, on évapore à sec, on laisse refroidir et on reprend par 20 cm³ d'acide chlorhydrique 12 N et 10 cm³ d'eau oxygénée à environ 30 volumes. Cette solution est introduite dans une ampoule à décanter et agitée avec 70 cm³ d'éther. Le fer et le gallium passent dans la solution éthérée. On procède à une nouvelle extraction sur la phase aqueuse pour parfaire la séparation.

Recherche du gallium. — On évapore la solution éthérée sur un verre de montre et on mesure l'activité du résidu. Le fer 59 ayant une période de 46 jours et le gallium 72 une période de 14,2 heures, il est possible de déterminer la teneur approximative en gallium avec une sensibilité de l'ordre de deux parties par million en décomposant la courbe de décroissance de l'activité. La grande différence d'énergie du rayonnement β^- de ces deux isotopes permet d'utiliser la méthode d'absorption différentielle (19). Nous n'avons pas trouvé de gallium dans les fers purs, aussi n'avons-nous pas poussé plus avant les essais. La séparation du gallium et du fer peut d'ailleurs être facilement effectuée par séparation à la soude (20).

Dosages du manganèse et du nickel. — Après l'extraction à l'éther, on recueille la phase aqueuse que l'on réduit à un volume d'environ 5 cm³. On ajoute de l'ammoniaque en excès et de l'eau oxygénée. Le bioxyde de manganèse précipite. On filtre et on lave à chaud avec de l'eau ammoniacale. On effectue une seconde précipitation. Les deux précipités contiennent le manganèse (période 2,6 heures) et parfois de très faibles activités de périodes plus longues. On amène le filtrat à 50 cm³, on ajoute de l'acide acétique jusqu'à obtention d'un *p*H voisin de 4,5 ; par addition de 10 cm³ de la solution de diméthylglyoxime, le diméthylglyoximate de nickel précipite lentement ; on filtre et on effectue une seconde précipitation. Le diméthylglyoximate de nickel contient très peu de radioéléments de périodes longues.

Dosage du cobalt. — Après extraction à l'éther du chlorure ferrique, on recueille la phase aqueuse que l'on réduit à un volume d'environ 5 cm³. On neutralise par l'ammoniaque jusqu'à précipitation de l'hydroxyde des traces de fer, non extrait à l'éther, que l'on dissout par quelques gouttes d'acide chlorhydrique. On ajoute 10 g de thiocyanate d'ammonium solide puis du citrate d'ammonium jusqu'à disparition de la coloration rouge. Le *p*H convient alors à l'extraction (21).

On effectue l'extraction du thiocyanate de cobalt à l'aide de deux fractions de 25 cm^3 d'un mélange à 35 p. 100 d'alcool amylique et 65 p. 100 d'éther. On extrait ensuite le cobalt de la phase organique avec deux fractions de 20 cm^3 d'ammoniaque 2 N. Le cobalt en phase ammoniacale est précipité par l'hydrogène sulfuré.

Recherche d'autres éléments. — Après la séparation du cuivre, de l'arsenic, du manganèse et du nickel, nous avons recherché dans la solution les alcalins et les alcalino-terreux ; nous n'en avons pas trouvé dans nos échantillons de fer. Si le fer contient du phosphore, celui-ci coprécipite en partie avec le groupe du manganèse ; le phosphore restant dans la solution est précipité sous forme de phosphate ammoniaco-magnésien. Dans les fers purs la teneur en phosphore est inférieure à une partie par million.

Dosage du silicium. — Le silicium a été dosé sur une prise d'essai séparée, suivant la technique utilisée dans l'analyse de l'aluminium. On insolubilise le silicium entraîneur sous forme de silice ; celle-ci est transformée en acide fluosilicique qui est entraîné par un courant de vapeur d'eau à 150°-160° Celsius et recueilli dans une solution d'acide chlorhydrique dilué où l'on précipite le fluosilicate de baryum. On obtient ainsi une très bonne séparation radiochimique du silicium 31 qui permet de doser une partie par million pour une prise d'essai de 1 g irradiée dans un flux de 10^{12} neutrons/cm^2/s.

Contrôles divers et essais synthétiques. — Afin de contrôler la valeur des séparations chimiques, pour chaque impureté dosée nous avons effectué les essais synthétiques suivants :

Cuivre et arsenic. — Nous avons déterminé le rendement des opérations chimiques pour le cuivre et l'arsenic : celui-ci est quantitatif. L'adsorption des éléments des autres groupes analytiques est inférieure à 0,05 p. 100.

Nickel, manganèse et cobalt. — Le nickel et le manganèse ont tous deux une période de 2,6 heures. Pour une même irradiation, le nickel donne 10 impulsions par minute et par microgramme alors que le manganèse en donne 10 000. C'est pourquoi il était très important de s'assurer que tout le manganèse est séparé avant la précipitation du nickel. Après deux précipitations la séparation de certains éléments s'adsorbant sur les précipités de manganèse n'est pas complète et empêche en cours d'analyse de savoir si l'élimination du manganèse est totale. Pour éviter l'adsorption du manganèse restant éventuellement en solution sur le précipité de diméthylglyoximate de nickel, nous précipi-

tons le nickel en milieu acétique. Des essais synthétiques ont montré qu'un précipité de nickel inactif entraîne moins d'un millième du manganèse radioactif de la solution.

Nous avons effectué en outre les essais suivants :

a) à 1 g de fer inactif en solution, on ajoute environ 2 microgrammes de manganèse actif. On effectue ensuite les opérations suivantes :

— précipitation à l'hydrogène sulfuré de 6 000 microgrammes de cuivre inactif : activité $\leq$ 0,05 p. 100,
— extraction à l'éther après adjonction de 6 000 microgrammes de manganèse et de nickel entraîneurs,
— précipitation du manganèse par l'ammoniaque et l'eau oxygénée,
— précipitation du nickel en milieu acétique : activité nulle.

Une dizaine d'essais a montré que le rendement de la séparation du manganèse est de 97 ± 2 p. 100 ;

b) à 1 g de fer inactif en solution, on ajoute environ 50 microgrammes de nickel actif. De tous les précipités obtenus au cours de l'analyse, avant le diméthylglyoximate de nickel, seul celui d'hydroxyde de manganèse entraîne une faible activité de nickel (environ 0,5 à 1 p. 100 par précipité).

Le rendement de la séparation chimique du nickel est de 95 ± 2 p. 100 sur une moyenne de 10 essais ;

c) à 1 g de fer inactif en solution, on ajoute une quantité connue de cobalt radioactif et on effectue toutes les opérations de l'analyse.

Le rendement de la séparation chimique du cobalt a été trouvé de 95 ± 2 p. 100, sur une moyenne de 10 essais.

Appareillage et réactifs utilisés. — L'appareillage est celui qui est utilisé pour l'analyse de l'aluminium.

Les réactifs sont les suivants :

eau distillée,
acide chlorhydrique fumant pur environ 12 N,
acide chlorhydrique 6 N (le précédent dilué),
hydrogène sulfuré,
ammoniaque concentrée et pure,
éther sulfurique,
eau oxygénée, environ 50 volumes,
diméthylglyoxime, solution à 1 p. 100 dans l'alcool éthylique,
alcool amylique ou isoamylique,
ammoniaque 2 N,
thiocyanate d'ammonium solide,
solution à 2 g par litre en métal de : cuivre, manganèse, nickel, cobalt, arsenic,
acide acétique concentré pur,
citrate d'ammonium,
solution de sulfure de sodium à 50 p. 100.

Résultats obtenus par l'emploi de l'analyse systématique du fer après irradiation à la pile. — ***Mise au point de la préparation du fer pur.*** — Les analyses ont permis de préciser les conditions de préparation du fer pur. Celles-ci sont décrites par Talbot dans sa thèse ; nous rappellerons que le fer est déposé par électrolyse d'une solution de chlorure ferreux. Cette solution de chlorure ferreux est préparée par dissolution du fer carbonyle ou du fer Armco ; dans certains essais la solution a été préparée à partir d'un alun de fer et d'ammonium purifié par cristallisation fractionnée.

Détermination de la durée de l'électrolyse préliminaire. — L'électrolyse est effectuée en deux stades afin d'éliminer de la solution les ions des métaux plus nobles que le fer. Une électrolyse préliminaire effectuée sous une tension réduite, avec une densité de courant de 3 A par décimètre carré, purifie le bain des impuretés nobles telles que le cuivre et le nickel ; au cours de cette opération il se dépose en même temps un peu de fer. Cette électrolyse préliminaire produit une bonne purification de la solution en phosphore, arsenic, manganèse, cuivre et nickel ; au bout de 2 heures son effet est incomplet mais au delà de 8 heures on n'observe pas de purification supplémentaire (tableau XVI).

Détermination de la purification obtenue et choix de la pureté du produit de départ. — L'électrolyse préliminaire et les conditions du dépôt électrolytique du métal permettent d'éliminer presque complètement le phosphore, l'arsenic et le manganèse ; la purification en nickel et en cuivre est moins bonne, les teneurs en ces éléments étant de l'ordre de dizaines de parties par million. La purification en cobalt est très faible, l'électrolyse n'abaisse sa teneur que de 0,025 à 0,020 p. 100. Cela conduit à choisir un produit de départ exempt de cobalt et assez pur en cuivre et en nickel. L'électrolyse d'une solution de chlorure ferreux obtenue à partir d'un alun purifié par cristallisations fractionnées donne un fer de très haute pureté où les impuretés sont présentes à des teneurs inférieures à quelques parties par million (tableau XVI).

Des essais de purification par cristallisations fractionnées de la solution de chlorure ferreux, obtenue par dissolution de fer Armco, ont montré que l'on élimine le cuivre mais non le cobalt.

Etude des propriétés du fer en fonction de sa pureté. — Le fer le plus pur préparé au Laboratoire contient environ 0,3 partie par million de manganèse, moins de 1 partie par million de phosphore, d'arsenic, de silicium, de gallium, 1 partie par million de cuivre, environ 5 parties par million de nickel et 2 parties par million de cobalt. On ne décèle pas d'activité due au sodium 24. Nous verrons dans le chapitre suivant que la teneur en carbone est inférieure à 0,5 partie par million.

Ce métal de haute pureté possède des propriétés particulières qui ont

TABLEAU XVI

Analyses d'échantillons de fer pur.

	P	As	Mn	Ni	Cu	Co
Fer Armco	0,007 p. 100	0,028 p. 100	0,025 p. 100	0,022 p. 100	0,100 p. 100	0,025 p. 100
Fer déposé après électrolyse préliminaire de 2 heures. .	< 1	5	35	70	75	230
Fer déposé après électrolyse préliminaire de 8 heures. .	< 1	< 1	2	13	37	200
Fer préparé à partir d'un sel purifié par cristallisation et déposé par électrolyse . .	< 1	< 1	2	7	1	6
Fer préparé à partir d'oxyde purifié réduit et fondu sous vide	< 1	< 1	2	15	1	6
Fer carbonyle de base . . .	< 1	< 1	1	44	2	1
Fer déposé par électrolyse à partir d'une solution de fer carbonyle	< 1	< 1	0,3	5 à 15	2	1

Les teneurs en impuretés des fers purs sont exprimées en parties par million ($10^{-6} = 0{,}0001$ p. 100).

fait l'objet de nombreuses recherches dans notre Laboratoire. Nous citerons l'évolution de la recristallisation (2*a*), la conductibilité à basse température, l'aptitude au chargement en hydrogène et certaines propriétés mécaniques.

INFLUENCE DE LA PURETÉ SUR LA CONDUCTIBILITÉ A BASSE TEMPÉRATURE. — Il a été montré que la conductibilité à basse température est d'autant plus élevée que la pureté du fer est plus grande (15).

INFLUENCE DE LA PURETÉ SUR L'APTITUDE AU CHARGEMENT EN HYDROGÈNE CATHODIQUE. — Le chargement en hydrogène cathodique est un test assez sensible aux impuretés. Après un recuit très long suivi d'un refroi-

dissement très lent, du fer pur et du fer Armco sont chargés en hydrogène cathodique dans les conditions décrites par Talbot dans sa thèse ; on mesure les quantités d'hydrogène que ces échantillons ont absorbé. Le fer pur en contient de 1 à 2 cm^3 par 100 g alors que le fer Armco en a absorbé 54 cm^3 par 100 g.

Influence de la pureté sur les propriétés mécaniques. — La courbe de traction d'une éprouvette de fer Armco recuite 10 heures à 880° Celsius dans l'hydrogène présente une discontinuité dans le passage entre les domaines de déformations élastique et plastique ; on observe une zone irrégulière marquée par des maxima et minima successifs. De plus, après un recuit sous vide à 880° Celsius pendant 24 heures, une éprouvette de fer Armco casse pratiquement sans allongement et la cassure est intergranulaire (1).

Le fer pur a un comportement très différent et les éprouvettes ne présentent jamais de fragilité. Le passage entre les domaines de déformations élastique et plastique est encore discontinu ; cependant il n'y a pas, comme dans le cas du fer Armco, de limite supérieure suivie d'une chute brutale ; seul apparaît un palier horizontal très court (1).

CHAPITRE V

Étude de l'élimination et du dosage des traces ultimes de carbone dans le fer pur.

Certaines anomalies observées sur les courbes de traction du fer de très haute pureté sont sensibles à de très faibles teneurs en carbone. Ainsi la disparition de la discontinuité des courbes de traction du fer pur polygonisé, dans la zone de transition entre les domaines de déformations élastique et plastique, ne se produit que pour des teneurs en carbone inférieures à 20 parties par million. On connaît aussi la grande influence de cet élément sur le développement de la recristallisation et la polygonisation du fer pur (1) (2 *a*). Il était donc important de déterminer la limite de la purification du fer en cette impureté.

Un microdoseur de carbone a été mis au point au Laboratoire à partir du principe classique qui consiste à brûler le carbone dans l'oxygène et à le doser à l'état de gaz carbonique ; mais pour des teneurs de l'ordre de 10 parties par million (0,001 p. 100) on atteint les limites extrêmes de la méthode.

Dans ce travail nous nous sommes proposé de déterminer, en utilisant les radioéléments, la limite ultime de la purification du fer pur en carbone. La carburation du fer pur avec du carbone, marqué par son

isotope de masse 14, nous a permis de suivre avec une extrême sensibilité son élimination par recuit dans l'hydrogène pur ; dans une seconde étude nous dosons le carbone après le recuit dans l'hydrogène par la mesure de l'activité du radioazote produit pendant l'irradiation dans les deutons par la transmutation $^{12}_{6}C\,(d, n)\,^{13}_{7}N^{*}$.

Étude de l'élimination du carbone dans le fer pur au moyen du carbone 14 traceur. — Les impuretés métalloïdiques du fer pur, l'azote, le soufre, l'oxygène et le carbone, sont éliminées au cours de recuits prolongés dans l'hydrogène pur. Nous nous sommes proposé de déterminer les meilleures conditions de purification en carbone. L'emploi du carbone 14 comme traceur facilite ces recherches en augmentant la sensibilité de détection et en permettant de suivre de façon continue l'élimination de cet élément. Nous décrirons d'abord la technique mise au point pour carburer les éprouvettes de fer pur destinées à nos essais sur la décarburation dans l'hydrogène pur qui sont exposés dans le second paragraphe.

Carburation du fer pur par cémentation gazeuse. — Pour préparer à partir de fer soigneusement décarburé des éprouvettes de fer contenant du carbone 14, nous avons choisi la carburation par l'acétylène qui est un agent de cémentation particulièrement énergique et qui permet d'obtenir des rendements assez élevés, ce qui est important dans le cas de l'emploi d'un produit comme le carbone 14 (22).

Principe de la méthode. — Par action de l'eau sur du carbure de baryum marqué au carbone 14 fourni par les Laboratoires d'Harwell, on produit de l'acétylène marqué. Ce gaz est séché sur de l'anhydride phosphorique et admis sous pression réduite (inférieure ou égale à 5 mm de mercure) dans une enceinte où le fer à carburer est chauffé à 920° Celsius pendant 2 heures environ. La carburation se produit alors suivant la réaction (1) :

$$^{14}C_2H_2 + Fe \rightarrow (Fe_3\,^{14}C)Fe + H_2. \qquad (1)$$

Technique opératoire. — L'appareil représenté sur la figure 27 est constitué par un tube laboratoire en silice où est placé le fer à carburer : ce tube est réuni d'une part à un ensemble de pompage et d'autre part à une enceinte A_1 contenant le carbure de baryum. L'eau est introduite par une colonne barométrique de mercure et condensée sur le carbure par refroidissement par l'azote liquide de l'appendice A_1. On retire l'azote liquide ; la glace fond et l'eau réagit sur le carbure suivant la réaction (2) :

$$^{14}C_2Ba + H_2O \rightarrow {}^{14}C_2H_2 + Ba(OH)_2. \qquad (2)$$

Le carbure de baryum contient de l'oxyde de baryum et du baryum

métallique qui donnent de l'hydrogène en assez grande quantité. On condense l'acétylène par l'azote liquide et on pompe l'hydrogène.

Après avoir de nouveau isolé l'appareil de l'ensemble de pompage, on détend l'acétylène humide sur l'anhydride phosphorique qui fixe la vapeur d'eau. L'acétylène séché est condensé dans l'appendice A_2 par refroidissement de celui-ci par de l'azote liquide. On ferme alors le robinet R_3 et on laisse se détendre l'acétylène dans le tube où se trouve

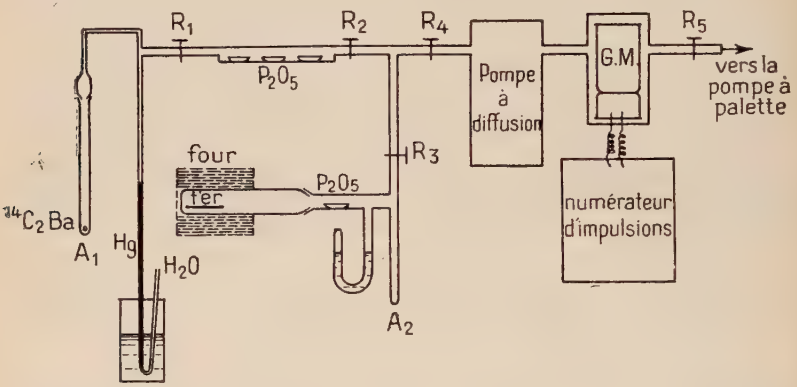


Fig. 27. — Schéma de l'appareil de carburation du fer par cémentation gazeuse.

le fer à carburer. Un manomètre à mercure permet de mesurer la pression de ce gaz. On avance alors le four, mis en température, et on laisse la carburation se faire pendant deux heures. On évacue ensuite l'hydrogène résultant de la réaction (1) et on recuit sous vide pour homogénéiser.

Les plaquettes de fer mises à carburer sont assez minces, environ 0,1 à 0.2 mm ; leur largeur est de 1 à 1,5 cm et leur longueur peut varier de 1 à 10 cm.

Résultats. — On peut carburer quelques grammes de fer à des teneurs en carbone égales ou supérieures à quelques millièmes p. 100 en faisant varier les masses de fer et d'acétylène mises en réaction.

Le rendement de l'opération de carburation est difficile à établir avec précision. Toutefois, ce rendement semble voisin de 100 p. 100. Les pertes en carbone sont dues au méthane résultant de la réaction de l'hydrogène (provenant de la décomposition de l'acétylène) sur le carbone dissous dans le fer, à l'acétylène adsorbé sur l'anhydride phosphorique et aux résidus de la réaction (2). Toutes les activités ainsi perdues sont très faibles.

On a pu vérifier par des polissages électrolytiques successifs éliminant chaque fois des épaisseurs de métal de l'ordre de 10 microns sur chaque

face que la répartition du carbone dans l'épaisseur des éprouvettes est sensiblement homogène (tableau XVII).

Cependant si les éprouvettes sont très longues, on constate que d'une extrémité à l'autre la concentration en carbone varie parfois d'une façon assez sensible. C'est pourquoi nous préconisons de carburer des éprouvettes d'une surface d'environ 1 cm² pour obtenir une homogénéisation rapide.

TABLEAU XVII

Répartition du carbone dans l'épaisseur des éprouvettes.

	1re éprouvette	2e éprouvette
Epaisseur initiale	$e = 160$ microns	$e = 190$ microns
Activité initiale.	9 275 c/mn ± 75	52 400 c/mn ± 80
Après un 1er polissage, l'épaisseur moyenne est de	$e = 140$ microns	$e = 170$ microns
Activité mesurée	8 500 ± 50	52 450 ± 80
Après un 2e polissage.	$e = 120$ microns	$e = 147$ microns
Activité	8 725 ± 125	52 450 ± 250
Après un 3e polissage	$e = 95$ microns	$e = 117$ microns
Activité	8 500 ± 200	50 100 ± 500
Après un 4e polissage		$e = 80$ microns
Activité		48 000 ± 150

Les deux éprouvettes ont été carburées pendant 2 heures. Elles n'ont pas subi de recuit d'homogénéisation ultérieur. On constate que la pénétration du carbone est très rapide.

Les activités observées au compteur (type cloche à paroi de 2,7 mg/cm²) dans de bonnes conditions de mesure sont de l'ordre de 15 000 impulsions par minute pour une éprouvette de 1 cm² et d'une teneur en carbone 12 et 14 de 0,025 p. 100; cette teneur a été déterminée par microdosage chimique.

Etude de la décarburation du fer pur par recuit dans l'hydrogène. — Pour suivre l'élimination du carbone pendant le recuit dans l'hydrogène, on mesure la radioactivité du carbone 14 dans un courant d'hydrogène, à la sortie du four de recuit. En outre, après la décarburation on mesure la quantité de carbone 14 restant dans l'éprouvette.

PRÉPARATION DES ÉCHANTILLONS. — Le fer utilisé dans cette étude est soigneusement recuit dans l'hydrogène purifié, puis on carbure les éprouvettes qui sont homogénéisées par chauffage sous vide à 1 000° Celsius. Les recuits sont poursuivis jusqu'à ce que l'on n'observe

plus de variation d'activité à la surface des échantillons. Après un court polissage électrolytique, on découpe des plaquettes de 2 cm² dont l'épaisseur est en moyenne de 0,016 ± 0,003 cm.

Relation entre la valeur de la radioactivité du carbone 14 et la teneur en carbone 12 + 14 du fer. — La mesure de la radioactivité du carbone 14 contenu dans les échantillons est effectuée avec un comp-

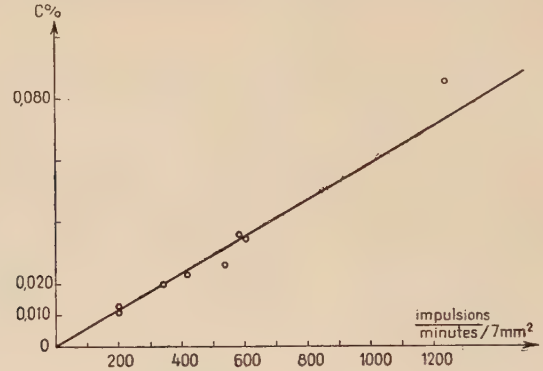


Fig. 28. — Relation entre la teneur en carbone 12 et 14 du fer et la radioactivité du carbone 14.
En ordonnées : teneur en C p. 100 dosée chimiquement.
En abscisses : mesure de la radioactivité du ^{14}C sur une surface de 7 mm².

teur type « cloche » ayant une paroi en mica d'une épaisseur de 2,7 mg/cm². La surface de l'échantillon dont on mesure la radioactivité est délimitée par un écran percé d'un trou de 7 mm² que l'on interpose entre celui-ci et le compteur. L'épaisseur du métal intervenant dans la mesure est limitée au parcours des rayons β^- du carbone 14 dans le fer, environ 25 microns.

La teneur en carbone 12 et 14 de nos échantillons a été établie par des dosages chimiques. Sur la courbe d'étalonnage, on porte en ordonnées les teneurs en carbone et en abscisses les activités du carbone 14 correspondantes (fig. 28). L'activité mesurée est de l'ordre de 500 impulsions par minute pour 0,030 p. 100 de carbone total ; la mesure de 5 impulsions par minute permettra de détecter une teneur de 0,0003 p. 100 de carbone, soit 3 parties par million. Si on supprime l'écran, ce qui permet de mesurer l'activité de toute la surface de l'éprouvette (2 cm²) et si on diminue la distance du compteur à l'échantillon, on abaisse la limite de détection à 0,03 partie par million.

Description de l'appareillage utilisé pour l'étude de la décarburation du fer par l'hydrogène. — L'échantillon de fer est placé dans un long tube de silice, afin de permettre la montée en température du

four de recuit sans chauffer l'éprouvette (fig. 29). Lorsque la température du four est légèrement supérieure à celle choisie pour le recuit, on le déplace rapidement de façon à obtenir une montée en tempéra-

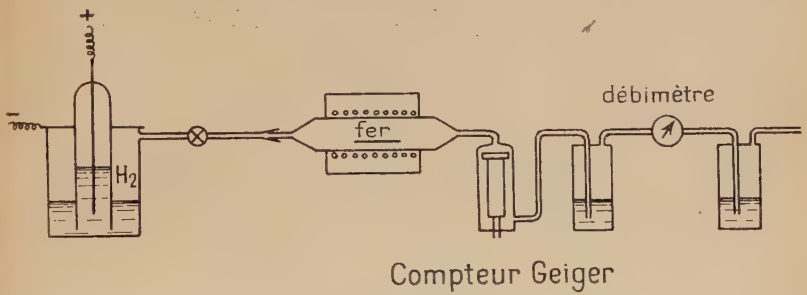


Fig. 29. — Schéma de l'appareil utilisé pour l'étude de la décarburation du fer par recuit dans l'hydrogène.

ture très rapide de l'échantillon. Le tube laboratoire en silice est relié d'une part à un générateur d'hydrogène et d'autre part à une enceinte où un compteur de Geiger-Müller permet de mesurer la teneur en carbone 14 de l'hydrogène qui a traversé le four de recuit. Après cette enceinte se trouvent successivement sur le circuit de l'hydrogène des

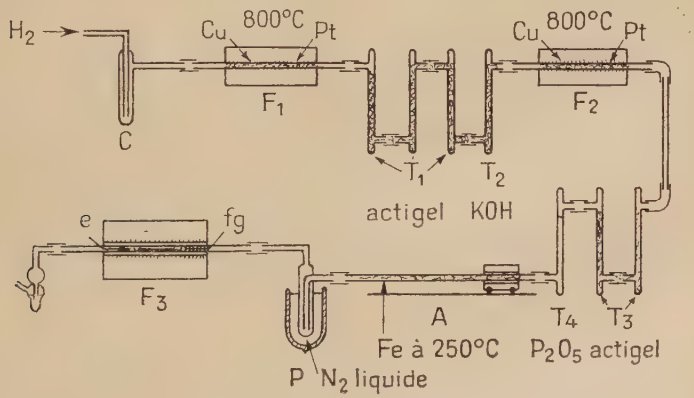


Fig. 30. — Schéma de l'installation de purification de l'hydrogène électrolytique.

compte-bulles à acide sulfurique pour absorber le méthane produit par la décarburation et un débitmètre qui permet de s'assurer de la régularité du débit de l'hydrogène. Les impulsions du compteur sont dénombrées par un numérateur électronique connecté à un appareil

enregistreur ; on obtient ainsi la courbe de variation de la radioactivité du carbone 14 entraîné par l'hydrogène en fonction du temps de recuit du fer.

Le générateur d'hydrogène est celui décrit par Talbot dans sa thèse ; l'hydrogène produit par électrolyse d'une solution de soude à 15 p. 100 est purifié sur de la tournure de cuivre et de l'amiante platinée chauffée à 800° Celsius qui catalysent la formation d'eau. Cette eau et les traces de gaz carbonique contenues dans l'hydrogène sont absorbées par de l' « actigel », de la potasse et de l'anhydride phosphorique. Pour déterminer si l'hydrogène est pur, on le fait passer sur des copeaux de fer chauffés à 250° Celsius, une oxydation de ceux-ci décelant un mauvais fonctionnement de l'installation (fig. 30).

La température du four de recuit est réglée par un régulateur à couple thermoélectrique et la température de l'échantillon est fixée à 5° près. Dans nos expériences de décarburation, le débit de l'hydrogène était de 3 litres par heure environ.

Résultats des expériences de décarburation du fer pur par recuit dans l'hydrogène purifié. — Les teneurs en carbone des éprouvettes carburées étaient comprises entre 0,010 et 0,040 p. 100.

Détermination de la température à laquelle commence la décarburation. — Nous disposons de deux méthodes qui sont utilisées simultanément : la mesure de la radioactivité du carbone 14 entraîné par l'hydrogène pendant le recuit du fer et la mesure de la teneur du fer en carbone 14 avant et après le recuit. A 400° et 450° Celsius on ne

Tableau XVIII

Décarburation du fer par recuit dans l'hydrogène à 400° et 450° C.

Température de recuit	Durée du recuit	Radioactivité du ^{14}C en impulsions par minute	Teneur en carbone $^{12}C + {}^{14}C$
400° C	0 heure	11 350 ± 100	0,025 p. 100
	24 heures	11 350 ± 100	0,025 p. 100
450° C	0 heure	11 525 ± 100	0,025 p. 100
	24 heures	11 500 ± 100	0,025 p. 100

constate aucune décarburation. Nous décelons une activité de 3 à 18 impulsions par minute dans l'hydrogène si la température de recuit du fer est de 500° Celsius. Pour un recuit à 550° Celsius la radioactivité du gaz atteint une valeur de 90 impulsions par minute. La mesure de la teneur en carbone de nos éprouvettes montre aussi que son élimination est très lente à ces basses températures (tableaux XVIII, XIX, XX).

Tableau XIX

Décarburation du fer par recuit dans l'hydrogène à 500° C.

Durée du recuit	0	21 heures	70 heures	90 heures	140 heures
Radioactivité du ^{14}C en imp./min	9 585 ± 40 C p. 100 = 0 018	8 425 ± 125	7 815 ± 200	7 475 ± 300	5 660 ± 750
Perte pour 100 de carbone.	0	— 12 p. 100	— 18,5 p. 100	— 22 p. 100	— 42 p. 100

Tableau XX

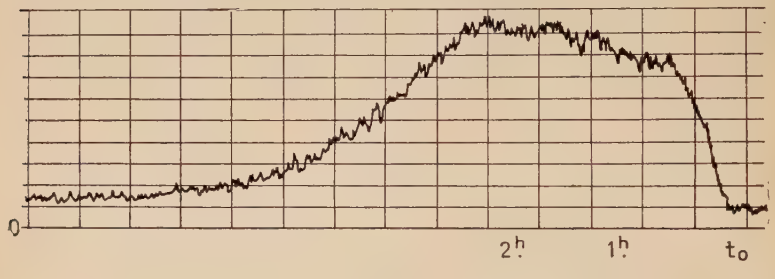
Décarburation du fer par recuit dans l'hydrogène à 550° C.

Durée du recuit	0	56 heures	99 heures	129 heures
Radioactivité du ^{14}C en imp./min	11 500 ± 200 C p. 100 = 0,016	1 500 ± 100	690 ± 20	2 imp./min C ≤ 0,000 004 p. 100

Les activités sont les moyennes de mesures effectuées sur chaque face de l'échantillon ; on constate après un long recuit à la température de 500° Celsius de très grandes différences entre les radioactivités des deux faces : il s'agit peut-être d'un effet de surface. A 550° Celsius la décarburation par l'hydrogène s'accélère ; après 129 heures de recuit la teneur en carbone est très faible.

Etude de la cinétique de la décarburation pour différentes températures ; teneur limite en carbone après le recuit dans l'hydrogène. — Les courbes des figures 31, 32, 33, 34 représentent la cinétique de la décarburation du fer par recuit dans l'hydrogène à 600°, 700°,

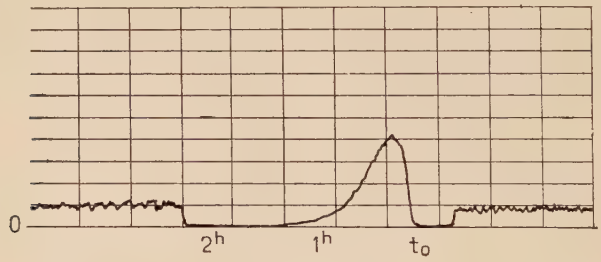
900° et 940° Celsius. En ordonnées, on porte la radioactivité du gaz à la sortie du four de recuit (une division correspond à 500 impulsions par minute pour la faible sensibilité et 50 impulsions par minute pour la



600° C.

Fig. 31. — Variation de la radioactivité du carbone 14 entraîné par l'hydrogène en fonction du temps.

Température du fer : 600° C.
Abscisses : une division représente 30 minutes.
Ordonnées : une division représente 50 imp./minute.



700° C.

Fig. 32 — Variation de la radioactivité du carbone 14 entraîné par l'hydrogène en fonction du temps.

Température du fer : 700° C.
Abscisses : une division représente 30 minutes.
Ordonnées : une division représente 500 imp./minutes.

grande sensibilité). En abscisses on porte le temps (l'espace entre deux traits pleins représente 30 minutes). Pendant la période de départ rapide du carbone on diminue la sensibilité de la mesure.

600° C : La teneur en carbone initiale est de 0,010 p. 100.

L'élimination des dernières traces de carbone est encore assez longue. Après 20 heures de recuit on a encore 0,6 p. p. m. de carbone et après 50 heures on trouve C $\leq$ 0,04 p. p. m.

700° C : La teneur en carbone initial est de 0,032 p. 100.

La décarburation est plus rapide puisque après un recuit de 3 heures et demie seulement on ne trouve plus que C $\leq$ 0,03 p. p. m.

900° C : La teneur en carbone initiale est de 0,017 p. 100.
La décarburation est très rapide : après un recuit de 3 heures et demie on ne trouve plus que C $\leq$ 0,03 p. p. m.

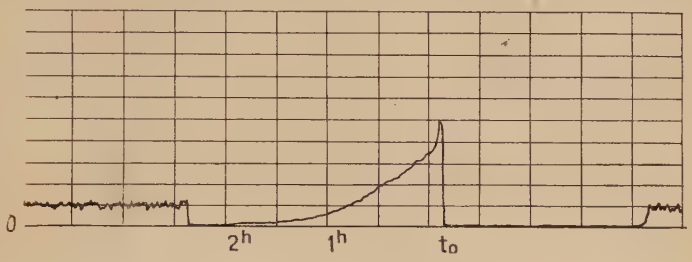
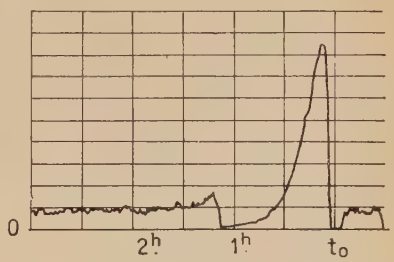


Fig. 33. — Variation de la radioactivité du carbone 14 entraîné par l'hydrogène en fonction du temps.

Température du fer : 900° C.
Abscisses : une division représente 30 minutes.
Ordonnées : une division représente 500 imp./minute.

Fig. 34. — Variation de la radioactivité du carbone 14 entraîné par l'hydrogène en fonction du temps.

Température du fer : 940° C.



940° C : La teneur en carbone initiale est de 0,040 p. 100.
La décarburation est très rapide puisque après 2 heures et demie seulement de recuit on ne trouve plus que : C $\leq$ 0,05 p. p. m.
A 1 000° C la cinétique est exactement la même qu'à 940° C.

Après recuit dans l'hydrogène, les teneurs en carbone trouvées par cette méthode sont particulièrement faibles et étaient en désaccord avec celles obtenues par microdosage chimique. Nous avons donc recherché une autre méthode de microdosage direct du carbone dans le fer ; la réaction nucléaire :

$$^{12}_{6}C(d, n)\,^{13}_{7}N^{*} \qquad (1)$$

qui produit un radioazote de période 10 minutes nous a permis d'atteindre ce but.

Microdosage du carbone dans le fer après irradiation par les deutons. — Cette réaction a déjà été utilisée par d'autres auteurs (19) (24) (25) (23) mais ceux-ci effectuaient le dosage par identification de la période de décroissance du radioazote sans séparation chimique préalable. Notre objectif étant un dosage des traces ultimes, il convenait d'isoler chimiquement le radioazote et pour cela nous l'ayons

séparé par le procédé de Kjeldahl. On peut alors mesurer la radioactivité de l'azote 13 sans crainte d'être gêné par d'autres éléments radioactifs de période voisine. Ce travail a été fait en collaboration avec P. Süe (26).

Principe de la méthode. — On irradie dans un flux de deutons, à l'intérieur de la chambre du cyclotron du Collège de France, un échantillon de fer ; sous ce bombardement, le carbone 12 donne le radioazote 13 d'une période de 10 minutes qui émet un rayonnement β^+ de 1,2 MeV et un rayonnement γ.

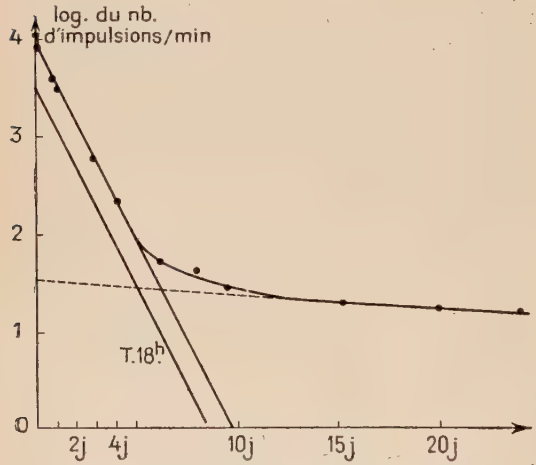


Fig. 35. — Décroissance de la radioactivité du fer pur irradié dans les deutons de 6,7 MeV.

Aussitôt après l'irradiation, l'échantillon est dissous et l'on prélève une partie aliquote de la solution pour en séparer ultérieurement le cobalt 55 qui a été produit par l'action des deutons sur le fer :

$$^{54}_{26}\mathrm{Fe}\,(d,n)\,^{55}_{27}\mathrm{Co}^{*}. \quad (2)$$

Ce cobalt 55 a une période de 18,2 heures et émet un rayonnement β^+ de 1,6 MeV et un rayonnement γ ; quelques heures après l'irradiation, son activité représente environ 99 p. 100 de l'activité totale du fer irradié (fig. 35). La différence à 100 p. 100 est due à d'autres radioéléments, provenant de l'action des deutons sur le fer ou ses impuretés.

Dans la solution restante on ajoute du chlorure d'ammonium et on distille l'ammoniaque qui entraîne le radioazote 13. La radioactivité du distillat est mesurée avec un compteur « à liquide ».

La durée de chaque irradiation étant constante, l'activité de l'azote 13 est proportionnelle à la masse de carbone irradiée et à l'intensité du faisceau de deutons. L'activité du cobalt 55 est proportionnelle à l'intensité du faisceau de deutons et à la masse de fer irradiée.

Soit t_0 l'instant où l'on arrête l'irradiation ; l'activité de l'azote 13, A_N, sera prise au temps $t_0 + 30$ minutes et celle du cobalt 55, A_{Co}, au temps $t_0 + 24$ heures.

On a :

$$A_N = K.C.m.i$$

et :

$$A_{Co} = K'.m.i.$$

K et K' sont deux constantes,
C est la concentration du fer en carbone,
m est la masse de fer irradiée,
i est l'intensité du faisceau de deutons.
Il s'ensuit que :

$$\frac{A_N}{A_{Co}} = \frac{K}{K'}.C = \rho.$$

Tableau XXI

Détermination du rapport ρ et de la teneur en carbone du fer.

Echantillon	C p. 100 microchimique	ρ	ρ moyen	Ecarts p. 100
1	0,013	9,6	10,15	± 5,4
2	± 0,001 3	10,7	± 0,55	
3	0,025	19,4	19,9	± 2,5
4	± 0,000 8	20,45	± 0,5	
5	0,057	45		
6	0,130	95	90	± 5,5
7		85	± 5	
8	0,200	164	159	± 3,1
9		155	± 5	

		ρ_1	ρ_1 moyen	Ecarts p. 100
1	0,013	$0,24_3$	$0,22_7$	± 7
2	± $0,001_3$	$0,21_1$	± $0,01_6$	
3	0,025	$0,46_8$	$0,45_9$	± 2
4	± 0,000 8	$0,45_0$	± 0,009	
5	0,057	1,02		
8	0,200	4,05		moyenne ± 4,5

Le rapport ρ de la radioactivité de l'azote 13 à celle du cobalt 55 est proportionnel à la teneur en carbone de nos échantillons.

Pour faire l'étalonnage de la méthode, nous avons carburé quelques échantillons de fer pur à différentes teneurs en carbone dont les analyses ont été faites au microdoseur chimique.

Nous traçons, avec les valeurs numériques du tableau XXI, la courbe

d'étalonnage en portant en ordonnées la teneur en carbone pour cent dosée au microdoseur chimique, et en abscisses les valeurs de ρ (fig. 36).

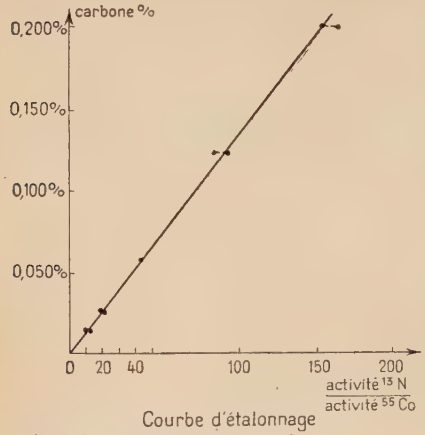


Fig. 36. — Relation entre le rapport ρ et la teneur en carbone du fer.

Technique opératoire. — L'échantillon est dissous à chaud dans 60 cm³ d'acide chlorhydrique 6 N. L'attaque est effectuée dans un ballon d'un litre surmonté d'une colonne à reflux pour éviter l'évaporation de l'acide. La dissolution des échantillons demande de 3 à 15 minutes ; lorsqu'elle est terminée, on lave la colonne à reflux avec 10 cm³ d'eau et l'on prélève 2 cm³ de la solution acide pour la mesure de l'activité du cobalt 55. Vingt-cinq cm³ d'une solution de chlorure d'ammonium à 2 g d'azote par litre sont ajoutés à la solution restant dans le ballon. On fixe sur le col du ballon un réfrigérant à distillation et, par une ampoule latérale soudée au ballon, on introduit 250 cm³ de soude 12 N et l'on chauffe (fig. 37). L'ammoniaque déplacée par la soude est distillée et reçue dans une éprouvette graduée. Le tableau XXII donne la proportion de radioazote distillé

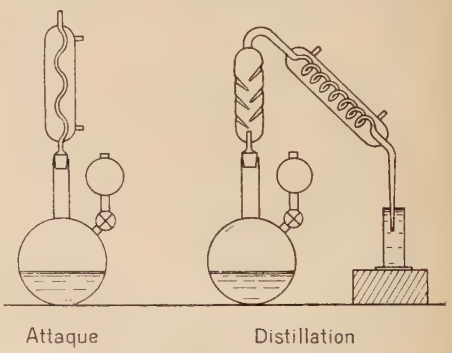


Fig. 37. — Appareils utilisés pour la séparation chimique du radioazote 13.

Tableau XXII

Volume d'eau recueilli	20 cm³	30 cm³	40 cm³	50 cm³	100 cm³	Entre 100 et 110 cm³
P. 100 $^{13}_{7}$N par rapport au total	80 à 90	90 à 96	97 à 98	98 à 99	100	$\leqslant$ 0,1

pour des volumes croissants de distillat ; on voit qu'il suffit de recueillir 50 cm³ de liquide. On en prélève 10 cm³ dans un vase annulaire entourant le compteur (compteur Geiger-Müller à paroi de 0,1 mm d'aluminium). La courbe de décroissance de l'activité montre que l'on a une période pure de 10 minutes.

Mesures. — Entre l'instant t_0 de la fin de l'irradiation et l'instant t_m de la mesure de l'activité de l'azote 13, il s'écoule de 15 à 30 minutes environ. Nous avons pu dans certains cas réduire ce temps à 10 minutes. L'activité de l'azote 13 est relevée à l'instant $t_0 + 30$ minutes.

Un dixième de centimètre cube du prélèvement fait aussitôt après l'attaque est déposé sur une rondelle de papier-filtre et on suit la décroissance de l'activité. A l'instant $t_0 + 24$ heures, il n'y a presque plus que du cobalt 55 de période 18,2 heures (fig. 35, p. 56) ; l'activité due aux longues périodes est inférieure à 1 p. 100 de l'activité totale. On calcule alors le rapport ρ qui, à partir de la courbe d'étalonnage (fig. 36), permet d'obtenir la teneur en carbone pour cent.

Autres méthodes d'étalonnage. Extension de la méthode. — Si l'on effectue une analyse sur un fer qui n'est pas pur, les impuretés pourront être une cause d'erreur dans la méthode d'étalonnage que nous utilisons. En effet, la courbe de décroissance de l'activité de la solution après attaque pourra contenir d'autres radioéléments que le cobalt 55.

On peut, sur une prise de 1 cm³ de cette solution, faire la séparation chimique du cobalt et étendre ainsi la méthode d'analyse à des alliages de fer, puisque seul le fer donne du cobalt 55 de période 18,2 heures. Après addition de 3 mg de chaque entraîneur de cuivre et cobalt, on sépare le groupe de l'hydrogène sulfuré en milieu acide en précipitant le sulfure de cuivre ; le fer est éliminé par extraction à l'éther ; dans la phase aqueuse, on précipite par l'ammoniaque le groupe des hydroxydes et ensuite le cobalt est séparé sous forme de sulfure par l'hydrogène sulfuré en milieu alcalin.

De cette façon, on est assuré de ne compter que le cobalt 55 ; la mesure de son activité est facile puisque les autres isotopes du cobalt ont des périodes très différentes : 10,7 minutes, 72 jours, 270 jours, 5,3 ans.

En utilisant cette technique d'étalonnage, on trace une courbe où l'on porte en abscisses le rapport :

$$\rho_1 = \frac{\text{Activité } {}^{13}\text{N } (t_0 + 30 \text{ minutes})}{\text{Activité du sulfure de cobalt 55 } (t_0)}$$

et en ordonnées la concentration en carbone (tableau XXI).

Il est encore possible de faire l'analyse du carbone en mesurant le flux de deutons au microampèremètre. Toutefois, cette méthode suppose une reproductibilité parfaite de la forme des éprouvettes et de leur position

dans le faisceau ; 73,5 p. 100 des résultats sont en accord à ± 11 p. 100 avec ceux obtenus en utilisant le cobalt 55 comme étalon de faisceau (26). Si le faisceau de deutons est de 1 microampère on a, pour 10 parties par million de carbone, une activité de radioazote de 460 impulsions par minute une demi-heure après la fin de l'irradiation, les éprouvettes de fer ayant une surface de $0{,}5 \times 7 = 3{,}5$ cm².

Sensibilité du dosage. — Une irradiation d'un échantillon contenant 0,001 p. 100 (10 parties par million) de carbone dans un faisceau de 10 microampères, produit une activité totale de radioazote de 4 000 à 5 000 impulsions par minute une demi-heure après l'arrêt du cyclotron ; la mesure est faite sur 10 cm³, soit le cinquième du volume de liquide distillé, ce qui correspond à une activité de 800 à 1 000 impulsions par minute. Comme il est possible de suivre la décroissance de l'azote 13 pendant 2 périodes pour une activité initiale de l'ordre de 100 impulsions par minute, on voit que la limite de sensibilité du dosage est d'une partie par million.

La période du radioazote étant de 10 minutes, on gagne un facteur deux pour la sensibilité en effectuant la mesure de l'activité 20 minutes après l'arrêt du cyclotron. D'autre part, si on effectue cette mesure sur une prise de 10 cm³ après distillation de 20 cm³ seulement (qui contiennent 90 p. 100 de l'activité totale) (tableau XXII) et si l'on admet la possibilité de mesurer 50 impulsions par minute, on accroît encore 5 fois la sensibilité. On peut donc obtenir ainsi comme limite de détection du carbone un dixième de partie par million.

Erreur due à l'adsorption du gaz carbonique sur le fer. — Pour un fer pur recuit dans l'hydrogène, la teneur en carbone trouvée par microdosage chimique étant comprise entre 30 et 60 parties par million et celle donnée par le dosage au cyclotron est de 30 à 90 parties par million. Nous avons alors pensé que ces fortes valeurs étaient dues à l'adsorption de gaz carbonique sur le fer. La méthode de dosage du carbone par le radioazote 13 permet, par décapage de la couche superficielle après irradiation, d'éliminer la radioactivité provenant du carbone adsorbé. La pénétration des deutons (6,7 MeV) dans le fer étant assez faible ($\simeq$ 0,1 mm) il était important de vérifier que ce décapage ne faussait pas les dosages. Nous avons dosé le carbone dans des échantillons de fer carburé à la teneur de 0,027 p. 100 après dissolution de couches de plus en plus épaisses. Le décapage n'a pas d'influence sensible sur les résultats des dosages. Cependant, si l'on dissout trop de métal on diminue la sensibilité de l'analyse puisqu'une grande partie des deutons est absorbée dans les couches superficielles, ce qui est mis en évidence par la mesure de la radioactivité du cobalt 55 dans les solutions de décapage (tableau XXIII).

Le décapage le plus uniforme est obtenu par traitement à l'acide

nitrique dilué froid effectué deux fois. L'éprouvette est ensuite rincée à l'eau.

TABLEAU XXIII

Dosage du carbone dans du fer carburé après des décapages de plus en plus profonds.

	Dosage microchimique C p. 100	Epaisseur de métal éliminée par décapage sur chaque face	P. 100 de l'activité du cobalt perdue au cours du décapage	P. 100 de l'activité du cobalt de l'éprouvette	Teneur en carbone au cyclotron P. 100
1 (1)	$0,027_4$ (1)	0,35 microns	3,5	96,5	$0,024_6$ (1)
2	$0,027_4$	6,8 microns	20,5	79,5	$0,025_8$
3	$0,027_4$	10 microns	—	—	$0,027_8$
4	$0,027_4$	16 microns	53	47	$0,028_0$

(1) L'irradiation du premier échantillon a été faite à l'extérieur de l'enceinte à vide du cyclotron dans le faisceau sorti.

La méthode de dosage du carbone dans le fer pur par le radioazote 13, avec décapage après irradiation, montre qu'il y a adsorption de gaz carbonique sur la surface de ce métal (tableau XXIV).

TABLEAU XXIV

Effet du décapage des échantillons.

Dosage microchimique C (p. p. m.)	Dosage par $^{13}_{7}N$ au cyclotron après décapage chlorhydrique C (p. p. m.)
55 ± 5	4,2 2,8 16 4,8 10 0,5

Ces résultats nous ont conduit à modifier la technique du microdosage chimique. Les échantillons sont dégazés *à chaud* dans le vide avant oxydation du carbone en gaz carbonique. Les teneurs en carbone trouvées par microdosage chimique et par dosage au cyclotron sont alors comparables (tableau XXV).

TABLEAU XXV

Dosages du carbone par la méthode microchimique modifiée et par le $^{13}_{7}N$ après décapage.

Conditions du recuit dans l'hydrogène	Dosage microchimique (dégazage à chaud) en p. p. m.	Dosage par $^{13}_{7}N$ après décapage après irradiations en p. p. m.
45 heures à 950° C dans l'hydrogène électrolytique purifié	19 à 25	15 4,5 28 20 18 20 *décapage chlorhydrique*
54 heures à 900° C et 26 heures à 850° C dans l'hydrogène électrolytique	25 ± 5	23 30 28 *décapage nitrique*
1er essai 10 heures à 950° C dans l'hydrogène distillé	8 à 10	3 6 4 15 *décapage chlorhydrique* (mauvais décapage)
2e essai 10 heures à 850° C dans l'hydrogène distillé	—	0,24 0,15 0,67 0,45 *décapage nitrique*

Teneurs en carbone des échantillons de fer pur recuits dans l'hydrogène. — Certains recuits ont été faits en utilisant de l'hydrogène particulièrement pur provenant d'une distillation d'hydrogène liquide. L'appareil utilisé est décrit par Talbot dans sa thèse. Une bouteille contenant de l'hydrogène liquide est reliée à un tube laboratoire en silice où est placé le fer. Aux deux extrémités de ce tube le courant d'hydrogène traverse des pièges de verre Pyrex maintenus à la température de l'hydrogène liquide. L'appareil est entièrement soudé et ne

comporte que des rodages soudés à la picéine. L'ensemble est dégazé sous vide avant admission de l'hydrogène (fig. 38).

Le dosage du carbone au cyclotron montre que cette méthode de recuit est celle qui produit la décarburation la plus poussée. La teneur en carbone du fer pur devient inférieure à une demi-partie par million.

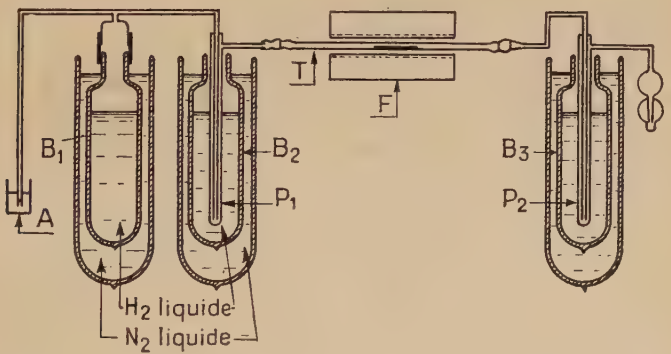


Fig. 38. — Schéma de l'installation de recuit dans l'hydrogène distillé.

Comparaison des limites d'élimination des carbones 12 et 14 dans le fer pur par recuit dans l'hydrogène. — La réaction de décarburation du fer par l'hydrogène peut s'écrire :

$$\begin{cases} {}^{12}C(Fe) + \frac{1}{2} n H_2 \rightarrow {}^{12}CH_n + Fe \\ {}^{14}C(Fe) + \frac{1}{2} n H_2 \rightarrow {}^{14}CH_n + Fe \end{cases}$$

On peut admettre que les constantes d'équilibre de ces deux réactions sont très peu différentes puisqu'il s'agit de deux isotopes d'un même élément. La teneur en carbone du fer à l'équilibre dépend de la concentration du gaz en carbures d'hydrogène. Si l'hydrogène est constamment renouvelé, on peut pousser très loin la décarburation.

L'étude de la décarburation par l'hydrogène électrolytique au moyen du carbone 14 traceur montre que la teneur limite du fer en carbone est inférieure ou égale à la limite de sensibilité de cette méthode, soit 0,03 partie par million alors que les microdosages chimiques donnent des valeurs comprises entre 15 et 25 parties par million. Ces dernières valeurs ayant été confirmées par les dosages au cyclotron, on peut admettre l'hypothèse suivante pour expliquer ces écarts : l'hydrogène électrolytique purifié contiendrait de faibles traces de carbures ou d'oxydes de carbone. Comme on évalue la proportion de l'isotope 14 du

carbone naturel à 10^{-10} p. 100, on conçoit que l'élimination du carbone 14 soit beaucoup plus complète que celle du carbone 12.

Cette hypothèse est confirmée par la diminution de la teneur limite en carbone du fer recuit dans l'hydrogène produit par distillation d'hydrogène liquide.

CONCLUSIONS

1) Nous avons mis au point une technique d'analyse systématique de l'aluminium après irradiation à la pile atomique. Le sodium, le cuivre, le manganèse, le gallium et l'uranium peuvent ainsi être dosés avec une très grande sensibilité et une bonne spécificité sur une seule prise d'essai de l'ordre du gramme. Le silicium est dosé sur une prise d'essai séparée. Nous décelons en outre la présence d'éléments du groupe des terres rares, notamment du lanthane, et d'éléments appartenant au groupe chimique des phosphates insolubles en milieu acide (zirconium, hafnium, ...). Cette méthode d'analyse nous a permis de suivre la purification de l'aluminium par la méthode de la « zone fondue » et d'en déterminer la pureté.

La détermination par le dosage du cuivre de la vitesse de déplacement de la zone fondue, nécessaire pour obtenir une bonne purification, confirme les résultats obtenus par les essais avec le zinc 65 traceur. Les dosages du cuivre, du sodium, du manganèse, du gallium et du silicium ont montré que l'on obtient une élimination très poussée de ces éléments. La mesure de la radioactivité des éléments non identifiés appartenant aux groupes des oxalates et des hydroxydes montre que ceux-ci sont également éliminés en forte proportion. Le dosage du cuivre étant particulièrement sensible, nous avons pu déterminer la variation de la teneur en cet élément le long des barreaux d'aluminium purifié.

Nous avons pu mettre en évidence une influence particulièrement grande des impuretés ultimes de l'aluminium sur la température de recristallisation de ce métal après un écrouissage de 96 p. 100. L'aluminium préparé au Laboratoire de Vitry par la méthode de la « zone fondue » et dont la teneur totale en impuretés dosées est inférieure à 10 parties par million recristallise complètement à — 40° Celsius en quelques jours. Dans les mêmes conditions, des échantillons prélevés en différents endroits d'un lingot de métal de titre conventionnel 99,998 p. 100 recristallisent à des températures comprises entre 0° et 100° Celsius selon leur pureté.

Ces dosages ont également été indispensables pour d'autres recherches effectuées dans le Laboratoire. En particulier, l'analyse a permis de relier le degré de pureté de l'aluminium à la valeur de la résistance résiduelle de ce métal à la température de l'hélium liquide.

2) L'analyse systématique du fer après irradiation dans les neutrons permet le dosage du cuivre, de l'arsenic, du manganèse, du nickel et du cobalt sur deux prises d'essais de 1 g environ ; nous avons pu ainsi préciser les meilleures conditions de préparation du fer pur par électrolyse et déterminer sa pureté. Les dosages ont montré que la durée de l'électrolyse préliminaire doit être de l'ordre de 8 heures et que le produit de départ doit être exempt de cobalt, celui-ci n'étant pas éliminé par l'électrolyse. Le fer pur contient moins d'une partie par million de manganèse, de phosphore, d'arsenic ; une à deux parties par million de cuivre et de cobalt et cinq parties par million de nickel.

3) Les expériences avec le carbone 14 traceur ont montré qu'il est possible de purifier le fer par un recuit de quelques heures dans l'hydrogène pur jusqu'à une teneur en carbone inférieure ou égale à 3 centièmes de partie par million (0,000 003 p. 100), cette valeur étant la limite de sensibilité de la méthode. Pour contrôler l'exactitude du dosage chimique des très faibles teneurs en carbone, nous avons été conduit à envisager une méthode de dosage du carbone 12 par séparation, après irradiation dans les deutons, du radioazote 13 produit par la réaction nucléaire ${}^{12}_{6}C\,(d, n)\,{}^{13}_{7}N^{*}$. On peut ainsi détecter un dixième de partie par million de carbone dans le fer. Nous avons constaté que les dosages microchimiques donnaient des valeurs trop élevées, dans certains cas, par suite de l'adsorption de gaz carbonique à la surface des échantillons. L'emploi d'hydrogène provenant de la distillation d'hydrogène liquide permet d'abaisser la teneur en carbone du fer jusqu'à des teneurs de l'ordre d'une demi-partie par million.

[*Centre d'Etudes de Chimie métallurgique de Vitry (Seine)*].

BIBLIOGRAPHIE

(1) J. Talbot. — *Thèse Paris*, 1955, 74-82.

(2) *a*) J. Talbot, Ch. de Beaulieu et G. Chaudron. — *C. R.*, 1953, **236**, 818 ; *C. R.*, 1954, **238**, 2162 ; *Rev. Mét.*, 1954, **51**, 839.

b) Ch. de Beaulieu, J. Talbot et G. Chaudron. — *C. R.*, 1954, **239**, 270.

c) J. Talbot, Ph. Albert, M. Caron et G. Chaudron. — *Rev. Mét.*, 1953, **50**, 817.

d) M. Caron. — *C. R.*, 1953, **236**, 1169.

e) M. Caron, Ph. Albert et G. Chaudron. — *C. R.*, 1954, **238**, 686.

f) F. Montariol, R. Reich, Ph. Albert et G. Chaudron. — *C. R.*, 1954, **238**, 815.

g) Ph. Albert, F. Montariol, R. Reich et G. Chaudron. — *Proc. of Radioisotope Conference*, 1954. Butterworths Sc. Publ., vol. II, 75.
h) F. Montariol. — *Thèse Paris*, 1955; *C. R.*, 1955, **240**, 1087.
i) F. Montariol, Ph. Albert et G. Chaudron. — *C. R.*, 1952, **235**, 477; *Rev. Mét.*, 1953, **50**, 768.
(3) R. Basile, J. Hure, P. Lévèque et G. Schuhl. — *C. R.*, 1954, **239**, 422.
(4) C. D. Coryell et N. Sugarman. — *Radiochem. Studies, Fission Products* (N. N. E. S.). Mc Graw-Hill. Div. IV, vol. 9.
(5) Smales et Brown. — *Chem. Ind.*, juin 1950, 441.
(6) R. Gadeau. — *Ann. Chim. Anal.*, 1937 [3], **19**, 64.
(7) Urech. — *Metals Ind. London*, 1947, **2-5**, 303.
(8) Fahran. — *Thèse Paris*, 1950.
(9) Ph. Albert, M. Caron et G. Chaudron. — *C. R.*, 1951, **233**, 1108; *Radioisotopes Techn. Conf. Oxford*, 1951, vol. II. Her Majesty's Stationary Office, 1952, London.
(10) B. H. Ketelle et G. E. Boyd. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1947, **69**, 2800.
(11) G. Fisher et J. Beydon. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1953, **20** C, 102.
(12) G. W. Leddicotte et H. A. Mahlman. — Conf. Genève, 1955. Utilis. pacif. de l'énergie atomique.
(13) Ph. Albert, A. Nouaille, G. Chaudron et P. Süe. — *Congrès du Centenaire de l'aluminium*, 1954.
(14) F. Montariol. — *Thèse Paris*, 1955.
(15) M. Caron. — *Thèse Paris*, 1955.
(16) J. Calvet, J.-J. Trillat et M. Paic. — *C. R.*, 1935, **201**, 426.
(17) H. Chossat, P. Lacombe et G. Chaudron. — *Rev. Mét.*, 1949, **46**, 675.
(18) B. Nauton. — *Rev. Mét.*, 1952, **49**, 453.
(19) P. Süe. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1951, **9** D.
(20) Brown et Goldberg. — *Science*, 1949, **109**, 347.
(21) G. Laplace. — *Thèse Nancy*, 1952.
(22) Ph. Albert. — *Rev. Mét.*, 1953, **50**, 829.
(23) Von Ardenne et Berhnard. — *Z. Phys.*, 1944, **122**, 740.
(24) W. Riezler. — *Z. Naturforsch.*, 1949, **4***a*, 545.
(25) I. Curie. — *J. Phys. et Radium*, 1952, **13**, 11, 497.
(26) Ph. Albert, G. Chaudron et P. Süe. — *Bull. Soc. Chim. France*, 1953, **20** C, 97.

COMPARAISONS ENTRE LA STRUCTURE CHIMIQUE ET L'ACTIVITÉ BIOLOGIQUE DE COMPOSÉS VOISINS DES VITAMINES D (*)

Par Christian BARON

SOMMAIRE

Introduction.

Bref rappel sur la chimie des vitamines D.
Bref rappel sur les composés antirachitiques non voisins des vitamines D_2 et D_3.

Première Partie. — Activation antirachitique du cholestérol. Étude de structure de la « cétone 250 ».

1) *Action des terres argileuses activées sur le cholestérol.*

A. — Étude des conditions de réaction.
B. — Identification et propriétés des composés stéroliques obtenus.
C. — Premières données sur le Précurseur P.

(*) Thèse présentée à la Faculté des Sciences de l'Université de Paris pour obtenir le grade de Docteur ès sciences physiques et soutenue le 17 mars 1956.

2) *Etude de structure de la « cétone 250 » antirachitique.*
3) *Etude de structure du précurseur P de cette cétone.*
4) *Mécanisme de formation du précurseur P sur floridine.*

Deuxième Partie. — Modifications du système triénique des vitamines D.

1) *Introduction* : Vitamines de nature polyénique.

Bref rappel sur la stabilité des doubles liaisons juxtacycliques et endocycliques.

2) *Action de la floridine activée sur les vitamines D_2 et D_3.*

Adsorption à chaud : Isotachystérols-2 et 3.
Adsorption à froid : Dièneliols-2 et 3.
Intérêt de l'isolement des dièneliols-2 et 3.

a) biochimique.
b) chimique.
c) spectrographique.

3) *Hydrogénation de la vitamine D_3.*

a) Hydrogénation partielle sur nickel Raney.
b) Hydrogénation par le lithium dans l'ammoniac liquide.

4) *Nouvelles voies d'accès aux isovitamines D.*
5) *Conclusions spectrographiques.*

Troisième Partie. — Les procédés d'oxydation des vitamines D.

1) *Oxydations de la fonction alcool en 3 selon Oppenauer.*
2) *Nouvelle voie d'accès à isocétovitamine D_3.*
3) *Oxydations par le complexe de CrO_3 avec la pyridine.*
4) *Oxydation de la vitamine D_3 en « cétone 250 ».*
5) *Passage du dièneliol à la « cétone 250 ».*
6) *Énolate de calcium de la « cétone 250 ».*

Intérêt biochimique des études précédentes.

Résultats biologiques (Tableau VIII).

Conclusion générale.

Partie expérimentale.

INTRODUCTION

Le but de cette thèse est l'étude approfondie des produits chimiques responsables de l'activité antirachitique très faible, observée par Bills [1], il y a trente ans, et obtenue par activation chimique du cholestérol au moyen d'une argile activée. Ces produits que Bills n'avait pas réussi à isoler à l'état pur ont déjà été à l'origine de plusieurs séries d'études, à savoir, dans l'ordre chronologique : les travaux de Yoder, de Eck et de Thomas, ceux de Sobel, ceux de Raoul et Meunier, ceux de Chopin.

C'est donc un fait bien établi que l'on peut rendre un stérol antirachitique autrement que par l'action classique de la lumière sur le déhydro-7 cholestérol. Ce dernier est d'ailleurs inutilisable comme point de départ d'une activation chimique ; on emploie plutôt le cholestérol, moins coûteux, mais les rendements exprimés en pouvoir antirachitique sont toujours très faibles. A première vue, le seul trait commun aux procédés d'activation utilisés par les auteurs mentionnés est l'action d'un réactif ionisant : Yoder [2], Eck et Thomas [3] ont étudié la sulfonation des stérols ; Sobel [4] a généralisé cette méthode aux huiles naturelles contenant des stérols ; Chopin [5], dans le cadre d'une étude des produits obtenus par l'action de SO_4H_2 (réaction de Salkowski) sur le

---

[1] C. E. Bills, *J. Biol. Chem.*, 1926, **67**, 753 ; 1927, **72**, 1 ; C. E. Bills et F. G. MacDonald, *J. Biol. Chem.*, 1927, **72**, 1.

[2] L. Yoder, *J. Biol. Chem.*, 1936, **116**, 71 ; L. Yoder et B. H. Thomas, *J. Biol. Chem.*, 1949, **718**, 363 ; *Ind. Eng. Chem.*, 1949, **41**, 286.

[3] J. C. Eck, B. H. Thomas et L. Yoder, *J. Biol. Chem.*, 1937, **117**, 655 ; J. C. Eck et B. H. Thomas, *J. Biol. Chem.*, 1937, **119**, 621 et 631 ; 1939, **128**, 257.

[4] A. E. Sobel, L. Yoder et B. H. Thomas, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1954, **50**, 113.

[5] R. Dulou, J. Chopin et Y. Raoult, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, **18**, 616 ; J. Chopin, *Thèse de Doctorat, Paris*, 1954 ; *Ann. Chim.* [12], 1954, 606.

cholestérol, a isolé un bistéroïde activable en une substance antirachitique.

Si tous les travaux précédents ont pu montrer l'existence et parfois la structure de produits antirachitiques, nettement différents des vitamines D_2 et D_3 classiques, aucun n'a étudié quel était le facteur antirachitique, dont Bills avait décelé l'existence et dont Raoul et ses collaborateurs ([6]) avaient récemment souligné l'importance dans l'étude des produits antirachitiques naturels.

Nous nous sommes donc proposés initialement d'étudier ce produit et nous apportons dans notre première partie l'étude de la réaction des argiles activées, le plus souvent de la floridine, sur le cholestérol. Après avoir montré que les trois produits principaux de la réaction et leurs rendements respectifs dépendent beaucoup des conditions expérimentales, nous sommes amenés à nous consacrer exclusivement à la purification de la substance antirachitique ; celle-ci ne peut être obtenue par la seule action de la floridine, mais par traitement basique d'un précurseur, que nous isolons très régulièrement dans l'éluat de la floridine, qui n'est qu'un produit secondaire de la réaction. Outre l'établissement des formules de ces corps, nous sommes amenés à proposer un mécanisme pour la réaction d'activation chimique du cholestérol.

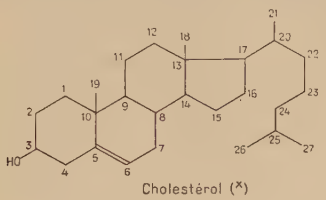
Divers arguments d'ordre chimique, biochimique et spectrographique faisaient penser à une proche parenté structurale entre la substance ainsi obtenue, que nous dénommons « cétone 250 » et la vitamine D_3. Aussi, notre deuxième partie constitue-t-elle une étude de produits nouveaux que nous avons préparés, et dont les formules sont toujours relativement voisines de celles des vitamines D. Nous les avons obtenus en particulier, par action de la floridine sur les vitamines D, et par différentes modifications du système triénique de ces vitamines. Nous tentons d'estimer l'importance de ce système dans l'activité biologique, importance invoquée par beaucoup d'auteurs.

Sur la base de ces deux premiers groupes de résultats, nous comparons alors dans la troisième partie ces nouveaux produits aux produits d'oxydation connus des vitamines D. Puis nous essayons divers nouveaux procédés d'oxydation non encore mentionnés par la littérature. En particulier, nous repréparons « la cétone 250 » décrite précédemment. Les meilleurs rendements obtenus alors, nous permettent d'en compléter l'étude. Nous pouvons ainsi présenter en conclusion un tableau de réactions chimiques douces, applicables à un produit du type « vitamine D », quelle que soit sa chaîne latérale. Ceci nous semble être un pas réalisé vers une connaissance plus complète des propriétés chimiques des produits antirachitiques très actifs, propriétés sur les-

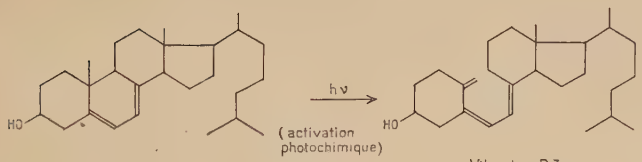
---

([6]) Y. Raoul, N. Le Boulch, J. Chopin, P. Meunier et A. Guérillot-Vinet, *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **235**, 1439 ; 1953, **237**, 439.

quelles la littérature est si peu abondante, alors qu'elle était déjà extraordinairement étendue sur les isomères inactifs de ces vitamines ou sur leurs analogues moins actifs à chaîne latérale R différente.



Cholestérol (*)



Déhydro-7 cholestérol — Vitamine D 3 (séco 9(10) stéroïde)

Bref rappel sur la chimie des vitamines D. — Depuis la découverte de l'activation par la lumière des déhydro-7 stérols (7) et la découverte par Brockmann de la vitamine D_3 dans les produits naturels (8), les travaux sur l'activation chimique des stérols pour les rendre antirachitiques ont marqué un temps mort, cependant que les études sur les vitamines D_2 et D_3 se développaient rapidement ; en effet :

Les méthodes d'isomérisation par la lumière de l'ergostérol en vitamine D_2 et du déhydro-7 cholestérol en vitamine D_3 ont connu un succès industriel. Initialement Windaus n'obtenait le déhydro-7 cholestérol à partir du cholestérol qu'avec 2,7 p. 100 de rendement ; mais on l'obtient maintenant grâce à la méthode de bromuration selon Ziegler avec un rendement de 30 p. 100 environ.

Il a semblé plus urgent à la plupart des auteurs d'étudier d'abord les nombreux « isomères » des vitamines D ; ces études très difficiles ont souvent conduit à remanier les structures d'abord proposées (cas du tachystérol, du précalciférol). Dans d'autres cas (toxistérol, suprastérol), le problème reste entier.

Le perfectionnement des techniques d'extraction a permis d'enrichir nos connaissances sur la présence de la vitamine D_3 dans divers produits naturels, travaux indispensables pour les études biogénétiques.

(*) Nous rappelons le numérotage universellement employé pour le système polycyclique des stérols.

(7) A. Windaus et W. Thiele, *Ann. Chem.*, 1936, **521**, 160 ; A. Windaus et W. Grundmann, *Ann. Chem.*, 1936, **524**, 295 ; I. M. Heilbronn, R. N. Jones, K. M. Samant et F. S. Spring, *J. Chem. Soc.*, 1936, 905.

(8) H. Brockmann, *Z. Physiol. Chem.*, 1936, **241**, 104 ; H. Brockmann et A. Busse, *Naturwissenschaften*, 1938, **26**, 22.

Le mécanisme de la réaction lumineuse est difficile à élucider. Ce n'est que tout dernièrement que l'équipe française de Velluz ([9]) et l'équipe hollandaise de Havinga ([10]) ont pu corriger le schéma I donné par Windaus (et classiquement enseigné) pour la réaction lumineuse et lui substituer le schéma II.

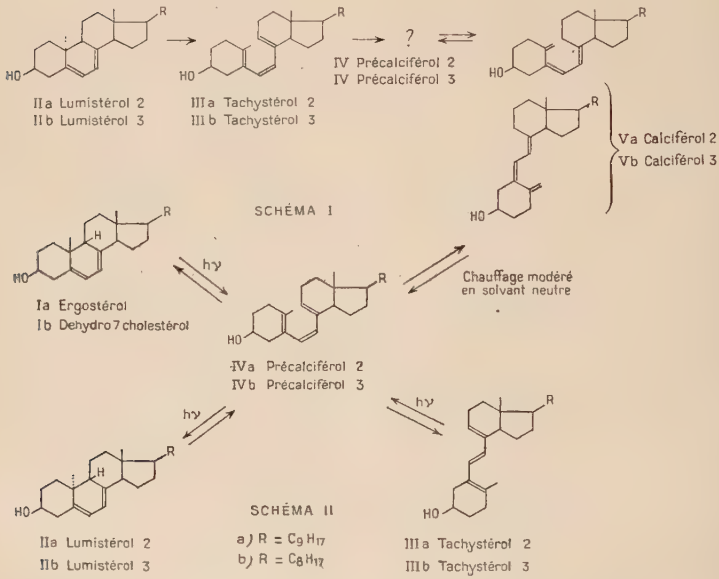
I) Déhydro-7 stérol → Lumistérol → Tachystérol → Vitamine D.

II) Déhydro-7 stérol ⇄ Précalciférol ⇄ Vitamine D.

Lumistérol Tachystérol

TABLEAU I

Activation antirachitique des stérols par la lumière.



a) Comme d'autres auteurs l'ont fait antérieurement, nous adopterons l'indice 2 pour affecter les noms vulgaires comme « tachystérol », « calciférol », etc. des corps possédant la chaîne latérale de la vitamine D_2 ou de l'ergostérol ($R = C_9H_{17}$).

b) De même, l'indice 3 désignera les produits possédant la chaîne latérale de la vitamine D_3 ou du cholestérol ($R = C_8H_{17}$).

Il nous arrivera fréquemment d'abréger le langage en disant « la série 2 », « la série 3 ».

([9]) L. VELLUZ, G. AMIARD et B. GOFFINET, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 1341 ; *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 2156.

([10]) A. L. KŒVOET, A. VERLOOP et E. HAVINGA, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1955, **74**, 788 ; E. HAVINGA, A. L. KŒVOET et A. VERLOOP, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1955, **74**, 1230.

TABLEAU II. — *Activité de vitamines D différant par la chaîne latérale.*

Chaîne latérale	Stérol précurseur	Référence	Sécostérol actif (Nom vulgaire)	Activité 10^6 U. I./g
$-CH(CH_3)-CH=CH-CH(CH_3)-CH(CH_3)_2$.	Ergostérol.	(11)	Calciférol 2. Vitamine D_2 (*).	40
$-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH(CH_3)_2$.	Déhydro-7 cholestérol.	(12)	Calciférol 3. Vitamine D_3.	40
$-CH(CH_3)-(CH_2)_2-CH(CH_3)-CH(CH_3)_2$.	Dihydro-22,23 ergostérol.	(13)	Vitamine D_4.	25
$-CH(CH_3)-(CH_2)_2-CH(C_2H_5)-CH(CH_3)_2$.	Déhydro-7 stigmastérol.	(14)	Vitamine D_5.	1,3
$-CH(CH_3)-CH=CH-CH(C_2H_5)-CH(CH_3)_2$.	Déhydro-7 sitostérol.	(15)		0,1
$-CH(CH_3)-(CH_2)_2-COOH$.	Acide choladiénique.	(16)		0,1
$-OH$.	Androstadiène-5,7 diol 3β, 17β.	(17)		0,1
$-CH(CH_3)-CH(O)-CH-CH(CH_3)-CH(CH_3)_2$.	Époxy-22,23 ergostérol.	(18)		Faible

(*) Si la vitamine D_2 a une activité égale à la vitamine D_3 sur le rat, elle est au moins 30 fois moins active sur le poussin.

(11) A. WINDAUS, O. LINSERT, A. LÜTTRINGAUS et G. WEIDLICH, *Ann.*, 1932, **492**, 226.

(12) F. SCHENK, *Naturwissenschaften*, 193, **25**, 59.

(13) A. WINDAUS et TRAUTMANN, *Z. Physiol. Chem.*, 1937, **247**, 185.

(14), W. WUNDERLICH, *Z. Physiol. Chem.*, 1936, **241**, 116.

(15) O. LINSERT, *Z. Physiol. Chem.*, 1936, **241**, 125.

(16) G. A. D. HASLEWOOD, *Biochem. J.*, 1939, **35**, 454.

(17) K. DIMROTH et J. PALAUD, *Ber.*, 1939, **72**, 187.

(18). A. WINDAUS, LINSAL, K. BUCHHOLZ cités par : K. DIMROTH et J. PALAUD, *Ber.*, 1939, **72**, 187.

Jusqu'à présent, par modification de structure des vitamines D_2 et D_3, on a obtenu des produits bien moins actifs. Le tableau II (p. 5) indique ces activités sur le rat pour différentes « chaînes latérales ».

Récemment, des auteurs hollandais ont entrepris la préparation de composés avec une chaîne latérale du type ci-dessous : ils ont publié le début des synthèses, mais ni les vitamines ni les provitamines n'ont été décrites ([19]) :

$$R = \begin{cases} -CH(CH_3)-(CH_2)_2-COOH \\ -CH(CH_3)-COOH \\ -CH(CH_3)-COCl \\ -CH(CH_3)-(CH_2)_2-COCl \\ -CH(CH_3)_2 \end{cases}$$

Le lanostérol (diméthyl-4,4 déhydro-7 cholestérol) n'est pas une provitamine. Enfin, jusqu'à ce jour, aucun produit plus simple de synthèse totale n'a été trouvé actif ([20]).

Bref rappel sur les composés antirachitiques non voisins des vitamines D_2 et D_3. — La littérature rapporte un assez grand nombre de tels composés, mais il faut avec Bills attirer l'attention sur la difficulté de l'essai biologique (mise au point du régime rachitigène), sur ce que plusieurs tests mal définis ont été adoptés au cours des premières études, sur le risque de contamination de produits inactifs et actifs les uns par les autres (les stérols présentent de nombreux cas de formation de composés d'addition moléculaire). De plus, un composé très actif agit à dose si faible que s'il existe à l'état d'impureté dans une préparation, il peut échapper aux premiers contrôles chimiques. Sous ces réserves, nous pouvons dresser le tableau III.

Parmi tous les produits de ce tableau, ceux dont on connaît sûrement la formule sont tous indiqués p. 905.

Nous sommes donc ici dans un domaine beaucoup moins exploré que celui des vitamines D. Les activités biologiques sont plus faibles, mais la matière première, le cholestérol est le stérol animal le plus répandu et le mieux connu. C'est une base de départ pure, ce que nous avons soigneusement contrôlé tout d'abord, dans notre travail.

Celui-ci se situe donc bien, comme le montrent ces deux mises au point, dans le cadre de la chimie des stérols (provitamines) et des séco-9-10 stérols (vitamines D). Ce sont les corrélations chimiques et biochimiques de ces deux groupes de produits que nous avons voulu étudier.

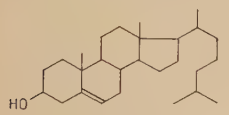
([19]) D. F. Louw, J. Strating et H. J. Backer, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, 1954, **73**, 649-655.

([20]) N. A. Milas et W. L. Alderson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1939, **61**, 2534.

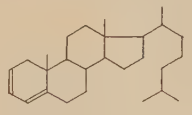
Tableau III

Composés antirachitiques non voisins des vitamines D_2 et D_3.

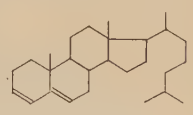
Précurseur	Corps actif	Activité		Référence
		10^6 U. I. (g)	par rapport à la vitamine D_3 (activité a)	
Cholestérylène, VI.	$C_{27}H_{43}SO_3H$.	0,3 — 0	$\frac{a}{130}$	(21)
	$(C_{27}H_{43}SO_3)_2Ba$.	0,25	$\frac{a}{160}$	(22)
Cholestérol, VII.	(Chémostérol D) ou cholestérylène sulfoné.	0,003	$\frac{a}{13\ 000}$	(23)
Bicholestatriène-2,3′,5′yle-3,3′, VIII.	?(λ_{max}=255mμ).	0,3	$\frac{a}{130}$	(5*a*)
Céto-7 cholestérol, IX.	Cholestadiène-3,5 one-7, X.	0,0012	$\frac{a}{25\ 000}$	(24)



Cholestérol (VII)

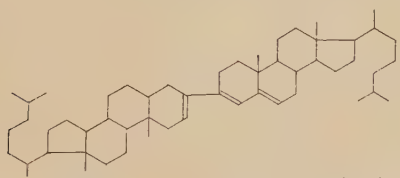


Cholestadiène 2,4

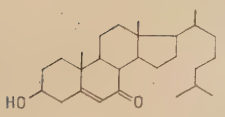


Cholestadiène 3,5

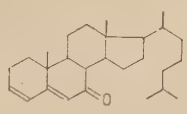
Cholestadiène (VI)



Bicholestatriène 2,3′,5′ yle 3,3′(VIII)



Céto-7 cholestérol (IX)



Cholestadiène 3,5 one-7(X)

(21) L. Yoder et B. H. Thomas, *Arch. Biochem. Biophys.*, 1951, **32**, 14 et réf. 2 c.
(22) A. Windaus et C. H. Kuhr, *Ann. Chem.*, 1937, **532**, 52.
(23) W. Grab, *Z. Physiol. Chem.*, 1936, **243**, 63.
(24) R. Lombard, R. Heitz et A. Chevallier, *Bull. Soc. Chim.*, 1950, 788.

PREMIÈRE PARTIE

L'activation antirachitique du cholestérol.

Voici environ trente ans que cette réaction avait été découverte, mais la faible activité globale signalée par Bills, le faible rendement en produit très actif confirmé par Raoul, nous ont semblé justifier de reprendre parallèlement l'activation antirachitique par la floridine du cholestérol et l'étude de structure du produit actif obtenu.

Action des terres argileuses activées sur le cholestérol. — Les terres argileuses activées sont des réactifs classiques pour les réactions d'isomérisation, de polymérisation et aussi d'hydratation ou de déshydratation ; dans la réaction que nous étudions, ce dernier point de vue était confirmé par le succès de l'isolement au cours de la réaction :

d'éther-oxyde de bicholestéryle (XI) par Bills [1],
de cholestadiène-3,5 (XII) par Meunier [25],

La nature exacte de la terre argileuse choisie semblait n'avoir que peu d'importance : Bills travaillait avec une montmorillonite, Meunier, et Chopin ont travaillé avec une jagolite (*). Ici, nous avons travaillé avec une floridine américaine (argile de Floride). La réaction a lieu en milieu hétérogène, selon le schéma suivant :

Le stérol ou son dérivé préalablement dissous dans le tétrachlorure de carbone sont adsorbés sur argile acide activée par chauffage. On porte à reflux pendant une ou quelques heures. On désorbe alors en éluant par l'éther ou l'acétone. Si l'on emploie un rapport terre/stérol $\geqslant$ 10, il y a adsorption complète, et on ne retrouve rien en évaporant le tétrachlorure de carbone.

Etude des conditions de réaction. — Conditions d'activation. — La courbe de déshydratation de la floridine montre que l'argile perd son eau d'hydratation à 100°, 350° et 620°. Quand on la chauffe à 620°, elle perd tout pouvoir adsorbant vis-à-vis du cholestérol qui sera retrouvé inchangé.

(*) Cette jagolite est une montmorillonite de Bézenet (Allier) fabriquée par la société J. A. G.

(25) P. Meunier et A. Vinet, *Chromatographie et Mésomérie*, Masson et Cie, Paris, 1947, 104.

TABLEAU IV. — *Produits principaux de désorption après réaction d'une argile sur le cholestérol ou ses esters.*

Exp. n°	Terre active	Durée activ. argile (heures)	Temp. activation	Poids argile / Poids stérol	Temps de réaction (heures)	Produit de départ	Produits identifiés dans l'éluat (rendements à partir du cholestérol initial)
1	Floridine	1	600°	10	2	Cholestérol, VII.	Aucune coloration. Le cholestérol est retrouvé inchangé.
2	»	0,7	450°	5	1	»	Éther-oxyde de bicholestéryle (60 p. 100), XI. Cholestérol (15 p. 100), VII. Épicholestérol (15 p. 100), XV.
3	»	1	450°	10	2	»	Cholestadiène-2,4 (20 p. 100), XIII. Cholestadiène-3,5 (20 p. 100), XII.
4	»	1	450°	20	5	Acétate de cholestéryle.	Cholestadiène-2,4 (70 p. 100), XIII.
5	»	1	450°	10	2	Benzoate de cholestéryle.	Cholestérol, VII.
6	»	1	350°	10	1,5	Cholestérol.	Éther-oxyde de bicholestéryle, XI. Précurseur, XIV. Cholestadiène-3,5, XII. Cholestérol, épicholestérol.
7	»	1	280°	10	1	Éther-oxyde de bicholestéryle, XI.	Contenant du cholestadiène-3,5.
8	»	**1**	**280°**	**10**	**1**	**Cholestérol.**	**Voir conditions standard.**
9	»	1	280°	10	0,5	»	Éther-oxyde de bicholestéryle sécocholestérol, XXIV. Précurseur, XIV.
10	Terre à foulon	1	350°	10	2,5	»	Éther-oxyde de bicholestéryle, XI. Cholestérol, VII. Fraction amorphe.
11	Terre de Houdan	1	300°	10	1	»	Éther-oxyde de bicholestéryle, XI. Époxycholestérol, XVI.
12	S. A. 72	par acides		10	2	»	Cholestadiène-2,4.

La température optimum d'activation pour que l'adsorption soit rapidement complète est comprise entre 250° et 350° (1er palier de déshydratation).

Durée de la réaction à reflux après adsorption. — Après que tout le cholestérol a été adsorbé, on voit la terre active changer de couleur : elle passe de brun sableux à rouge terreux, puis rouge pourpre, enfin, si l'on insiste, bleu marine et même vert.

Dans le tableau IV, nous présentons l'ensemble des produits isolés dans l'éluat, que nous avons obtenus en variant les conditions d'activation et de réaction, et parfois la nature de la terre active.

S'il nous était utile de connaître les produits principaux obtenus dans les cas limites, nous n'avons néanmoins pas approfondi cette étude et nous avons préféré mettre au point des conditions de réaction standard, correspondant à l'isolement le plus facile de la fraction dont, avant notre travail, Raoul et ses collaborateurs avaient décrit l'intérêt biologique [6]. Les cholestadiènes précédents, l'éther-oxyde de bicholestéryle n'ont en effet ni action vitaminique ni action provitaminique.

Conditions standard. — Nous les avons imprimées en caractères gras dans le tableau IV ; la chromatographie de l'éluat éthéroacétonique nous conduit alors à la séparation des corps principaux suivants :

Tableau V

Produits obtenus dans les conditions d'activation standard.

Produits	F	$[\alpha]_D$	Rdt en p. 100	Élué par
Éther-oxyde de bicholestéryle (XI).	201°	— 10°	env. 50	Éther de pétrole.
Précurseur P (XIV).	66°	— 88°	env. 12	Éther de pétrole 9 p., éther 1 p.
« Cholestérylène » (VI)	70°	— 110° env.	env. 12	Éther.
Épicholestérol (XV).	141°	— 44°	env. 12	Méthanol.
Cholestérol (VII).	149°	— 40°	env. 12	Méthanol.

Avant de nous intéresser exclusivement à la structure de la provitamine, que nous appellerons « Précurseur P » et qui n'avait jamais été étudiée, insistons sur l'identification dans l'éluat de la floridine des produits stéroïdes déjà connus :

Identification et propriétés des composés stéroliques obtenus. — Ether-oxyde de bicholestéryle (XI). — C'est le produit principal de la réaction et vraisemblablement l'intermédiaire dans la formation du

cholestadiène-3,5 ainsi que l'indiquent les résultats de l'action de la floridine sur ce produit (Tableau IV, exp. n° 7). Il est facilement reconnaissable à son insolubilité dans l'éther (0,5 p. 100). Il est en revanche beaucoup plus soluble dans CCl_4 (10 p. 100). Le produit n'a pas d'activité antirachitique et lorsqu'on l'adsorbe pur, il ne donne pas naissance à la fraction identifiée comme provitamine dans le cas du cholestérol.

Cholestadiène-3,5 (XII). — C'est le constituant principal des cholestérylènes, mélanges mal définis préparés par Zwenger dès 1849 [26] en chauffant le cholestérol en présence d'un acide. Il est généralement difficile d'avoir ce corps à l'état pur, quoique sa structure ait été établie avec certitude par Stavely [27]. Ici il est obtenu bien pur, dans l'expérience 7, sans ambiguïté possible, par une seule chromatographie et cristallise à la glacière.

Cholestadiène-2,4 (XIII). — Ce cholestadiène n'avait pas encore été isolé pur après pareil traitement du cholestérol. Toutefois, c'est un constituant normal des cholestérylènes. Nous l'avons bien identifié par son point de fusion, son spectre ultra-violet et sa dextrorotation [28]. Bergmann a montré l'aptitude de ce produit à la formation de peroxydes par action de l'oxygène, avec ou sans lumière ; aussi nous intéressait-il comme précurseur éventuel des corps antirachitiques fortement oxygénés que nous décrivons plus loin. Mais nous n'avons jamais trouvé de cholestadiène-2,4, de façon appréciable dans les conditions où nous trouvions une fraction antirachitique (conditions standard) et la suite de ce travail confirme qu'il n'est ni identique à notre précurseur, ni lui-même précurseur de produits actifs. Néanmoins nous l'obtenons avec de bons rendements soit lorsque la floridine a été fortement chauffée, soit en partant d'acétate de cholestéryle.

Epicholestérol (XV). — Dès les premiers essais de purification du précurseur de la substance antirachitique, nous avons par recristallisation obtenu un stérol, monoinsaturé par hydrogénation, isomère du cholestérol mais ne précipitant pas par la digitonine, et de point de fusion 141°. Il s'agissait alors vraisemblablement d'un stérol 3α et nous avons envisagé l'épicholestérol (F : 141°).

Le point de fusion de l'acétate, et le mélange avec un échantillon de référence préparé par réduction de la cholestèn-5 one-3 [29] [30], ont confirmé que le stérol en question était l'épicholestérol.

Epoxy-5,6 cholestérol (XVI). — Si nous effectuons l'activation du cholestérol en solution dans le tétrachlorure de carbone par la « terre de Houdan » (argile de la région de Houdan purifiée puis activée par action des acides) nous constatons une réaction apparemment analogue à celle obtenue par action de la floridine ; la chromatographie du désorbat sur alumine neutre fournit une fraction éluée par l'éther de pétrole que nous avons iden-

---

[26] C. Zwenger, *Ann. Chem. und Pharm.*, 1849, **69**, 347.

[27] H. E. Stavely, W. Bergmann, *J. Org. Chem.*, 1936, **1**, 567 ; W. Bergmann, F. Hirschmann et E. L. Skau, *J. Org. Chem.*, 1939, **4**, 40.

[28] T. Kawasaki, Z. Yamamura, *J. Pharm. Soc. Japan*, 1939, **59**, 144.

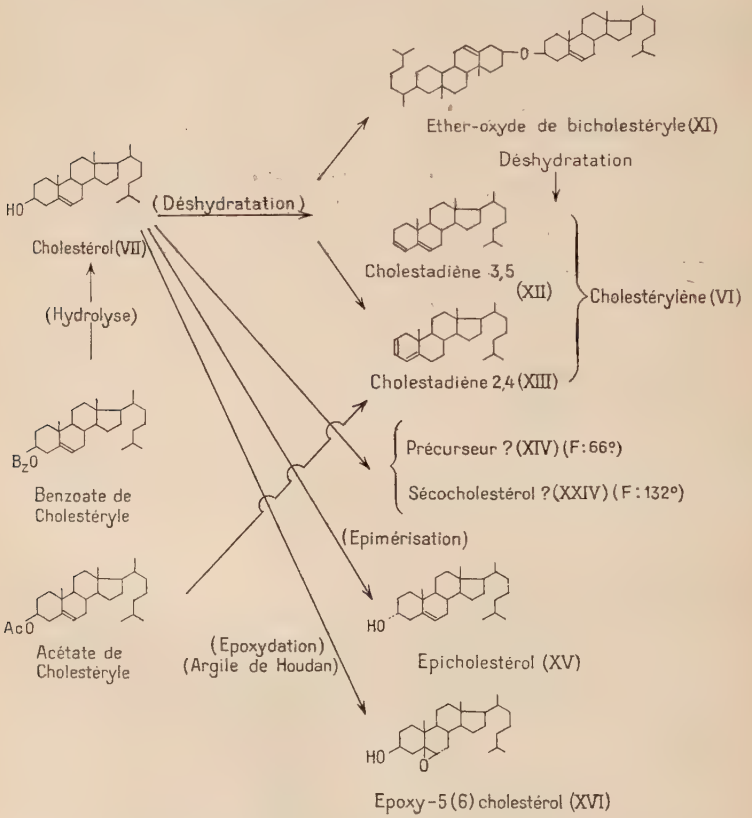
[29] A. Butenandt et J. Schmidt-Thomé, *Ber.*, 1936, **69**, 882.

[30] L. Ruzicka et M. W. Golberg, *Helv. Chim. Acta*, 1936, **19**, 1407.

tifiée avec l'époxy-5,6 cholestérol. L'analyse conduit à $C_{27}H_{46}O_2$. Nous avons préparé un échantillon de référence (mélange d'α et β-époxycholestérols) par action de l'acide perbenzoïque sur l'acétate de cholestéryle et hydrolyse [31].

En conclusion, nous avons pu retrouver grâce à l'analyse chromatographique et à la préparation d'échantillons de référence que l'activation du cholestérol au sens de Bills ne constituait pas une réaction chimique définie, mais que l'on avait formation de plusieurs produits de déshydratation, de l'épimère en 3 du cholestérol et d'une substance de nature provitaminique, le précurseur P.

L'étude de cas voisins de notre cas typique nous avait permis d'observer de plus sur argile active, des réactions d'hydrolyse suivie ou non de déshydratation et l'époxydation de la double liaison 5,6.



[31] P. A. Plattner et W. Lang, *Helv. Chim. Acta*, 1944, **27**, 1872.

Premières données sur le précurseur (XIV). — Le précurseur P, isolé avec des rendements de l'ordre de 9 p. 100, dans les conditions standard, est un corps légèrement jaune, d'analyse correspondant assez bien à la formule $C_{27}H_{46}O_3$. Il fond sur bloc Kofler entre 60° et 70°, en capillaire scellé à 66°. Il est très sensible à tout traitement alcalin ; en particulier par quelques minutes d'ébullition avec la potasse méthanolique à 5 p. 100, il se transforme irréversiblement en un produit hautement actif sur le rachitisme, et absorbant dans l'ultra-violet à 250 mμ. Ce produit est un isomère du précurseur précédent et présente dans son spectre infra-rouge, une bande C = O nette. Comme nous le montrerons plus loin, il s'agit là d'un C = O cétonique et nous pouvons baptiser, dès maintenant, le corps antirachitique « cétone 250 ». Nous avons d'abord tenté d'expliquer l'oxydation qui accompagne la formation du précurseur sur les bases suivantes :

L'oxygène contenu dans les espaces interstitiels de la floridine serait responsable d'une autoxydation du cholestérol après son adsorption. Les expériences classiques de Bergström et Wintersteiner ([32]) ([33]) ([34]) en milieu colloïdal minéral pouvaient nous guider.

Toutefois, ces auteurs supposent la formation d'un hydroperoxyde en 7 dont l'isolement avait toujours échoué.

Les esters de cholestéryle, peu autoxydables dans les expériences de Bergström, ne donnaient pas non plus par action d'une argile, naissance à notre précurseur. Toutefois, un barbotage d'air dans le ballon qui favorise l'autoxydation selon Bergström n'augmente pas le rendement en précurseur dans notre cas. L'addition de peroxyde de benzoïle à l'état de traces, loin d'améliorer ce rendement semble désorber rapidement les produits en faisant disparaître les couleurs caractéristiques de la floridine.

Des données chimiques sur le précurseur, nous ne tirions que peu de renseignements : absence de spectre U.-V., acétate mal cristallisé, fixation de 4,5 molécules d'hydrogène malgré l'absence évidente de doubles liaisons conjuguées. Le spectre infra-rouge n'indiquait que les bandes caractéristiques de l'OH en 3, mais après chromatographie répétée du produit sur alumine (légèrement basique) on voyait apparaître une légère absorption à 6 μ, correspondant à un début d'isomérisation, due à la basicité de l'alumine, en « cétone 250 ».

Nous avons donc abandonné provisoirement l'étude de structure du précurseur, pour nous consacrer à l'étude de la « cétone 250 » que nous allons exposer maintenant.

([32]) S. Bergstrom et O. Wintersteiner, *J. Biol. Chem.*, 1941, **141**, 597.
([33]) S. Bergstrom et O. Wintersteiner, *J. Biol. Chem.*, 1942, **143**, 503.
([34]) S. Bergstrom et O. Wintersteiner, *J. Biol. Chem.*, 1942, **148**, 309-327.

Étude de structure de la « cétone 250 » antirachitique. — La « cétone 250 » de formule brute $C_{27}H_{46}O_3$ isomère du précurseur P (XIV) est une cétone αβ éthylénique d'après son spectre infra-rouge ($\nu_{C=O} = 1\,680\ cm^{-1}$). Elle se présente à l'état microcristallin : F = 75°. $[\alpha]_D = +\ 110°$ ($CHCl_3$).

Elle possède les propriétés caractéristiques d'une monocétone ; en effet on obtient une dinitro-2,4 phénylhydrazone F = 150° ($\lambda_{max} = 290\ m\mu$, $\varepsilon = 16\,200$; $\lambda = 365\ m\mu$, $\varepsilon = 8\,000$) ; et une semicarbazone F = 195° ($\lambda_{max} = 290\ m\mu$, $\varepsilon = 11\,000$; Epaul. = 300 mμ) bien cristallisées. Le spectre U.-V. de la « cétone 250 » pris dans l'alcool présente bien un maximum intense à 250 mμ ($\varepsilon = 22\,000$) et un second maximum beaucoup plus faible à 310 mμ caractéristique du C = O ($\varepsilon = 2\,400$).

Par microhydrogénation catalytique sur platine dans l'acide acétique glacial à 20° et à la pression ordinaire, nous observons la fixation d'une molécule d'hydrogène en un quart d'heure, puis d'une deuxième molécule en 1 h 30. Ceci indique la présence d'une seule double liaison C = C, la deuxième molécule d'hydrogène saturant le CO. Ce résultat nous a semblé en accord avec le principe donné par Vavon, que les vitesses d'hydrogénation respectives du C = C et du C = O sont entre elles comme 5 et 1.

Dosage des fonctions. — Par oximation dans des conditions standard (donnant de bons résultats pour l'hydroxy-11 corticostérone) nous avons trouvé exactement un C = O par molécule.

Par acétylation pyridinée à chaud et saponification, nous dosons deux fonctions alcools et revenons à la « cétone 250 » par saponification. Toutefois, le diacétate comporte encore une fonction alcool dans son spectre infra-rouge et son spectre ultra-violet est celui d'un acétate d'énol ($\lambda_{max} = 255\ m\mu$). Nous étions donc amenés à classer comme tertiaire cette fonction alcool peu réactive à l'acétylation.

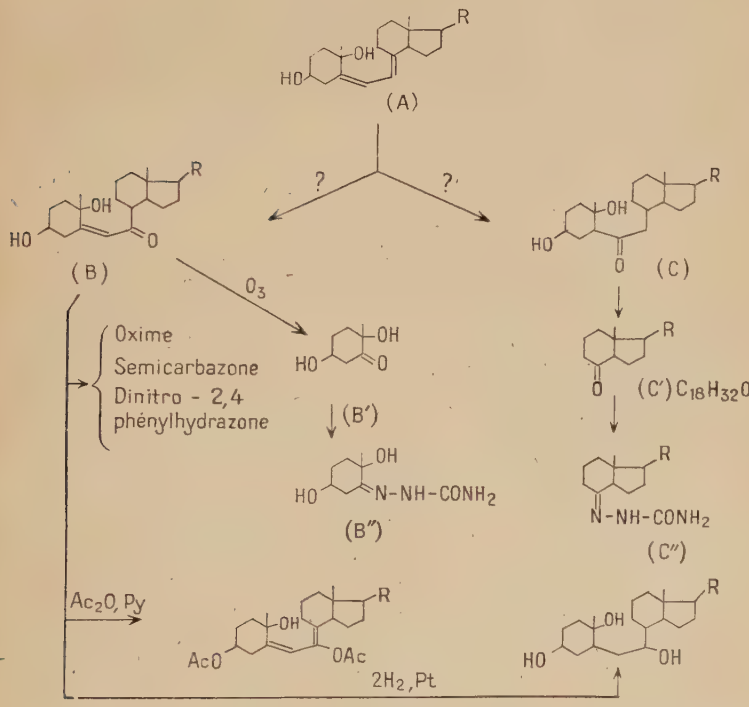
A ce point de notre travail, le choix entre les formules possibles eût été encore presque infini, puisque nous n'avions que des présomptions sur le mécanisme d'oxydation après l'adsorption sur floridine et sur l'isomérisation basique du précurseur.

Mais il nous avait été possible [35] de préparer à partir de la vitamine D_3 un produit dont le spectre U.-V. et l'activité biologique étaient identiques à ceux de la « cétone 250 ». Quoique nous ayons cru au début que les deux produits n'étaient pas identiques, mais seulement analogues structuraux, nous avons observé en cherchant leurs points communs, que tous les critères déjà décrits avec, de plus, le com-

---

[35]. Y. Raoul, N. Le Boulch, J. Chopin, C. Baron, J. Guy, P. Meunier et A. Guérillot-Vinet, *C. R. Acad. Sci.*, 1954, **238**, 846.

portement chromatographique et le spectre infra-rouge sont absolument identiques (rappelons ces critères : hydrogénation sur platine, points de fusion et spectres U.-V. de la semicarbazone et de la dinitro-2,4 phénylhydrazone, dosage par oximation et par acétylation, points de fusion et spectres ultra-violet et infra-rouge des diacétates). Nous décrirons en détail dans la troisième partie, le passage de la vitamine D_3 à la « cétone 250 ». Signalons que, quel que soit son



mode de préparation, le produit est très sensible au chauffage même sous haut vide, à 70°, point de sublimation moléculaire ; le sublimat fond beaucoup plus haut et n'a plus de spectre U.-V. : il s'agit vraisemblablement d'un produit de polymérisation (dimère ?) qui est dépourvu de propriétés antirachitiques.

Nous avons donc fait appel à l'ozonolyse à basse température pour continuer l'étude de structure : celle-ci nous a donné une importante fraction acide, dont le *p*-bromophénacylate est cristallisé (F : 61°) et une fraction neutre, cétonique, dont la semicarbazone avait pour point de fusion 185°.

Le produit de départ ne contenant qu'une double liaison, nous devions avoir obtenu une monocétone ; l'analyse de la semi-carbazone indiquait nettement que cette cétone n'était plus un produit stéroïde et n'était, pas la cétone c' en $C_{18}H_{32}O$, que nous avions repréparée par ailleurs à partir de la vitamine D_3.

Anticipant quelque peu sur la seconde partie, nous devons indiquer que nous avions alors reconnu l'action hydratante de la floridine à froid sur la double liaison 10,19 de la vitamine D_3 pour donner le diènediol de série 3 (A) ([50]) ; or, la « cétone 250 » est obtenue facilement à partir de (A) et nous avons envisagé spécialement les formules (B) et (C) assez proches de la formule (A) qui maintiennent l'intégrité de l'OH en 3 et indiquent la présence d'un groupement C = O, et d'une seule double liaison conjuguée avec ce groupement. Entre ces deux formules, seuls les résultats de la coupure ozonolytique pouvaient nous permettre de choisir ; la formule (B) reçut alors une confirmation remarquable, par la très bonne analyse de la semi-carbazone (B''), de la cétone de coupure (B').

L'ozonolyse, la destruction de l'ozonide et la caractérisation de la cétone ayant été pratiquées à 0°, nous avons trouvé admissible qu'il n'y ait pas eu déshydratation de la fonction alcool tertiaire, ce que nous redoutions tout d'abord, vue l'éventualité dans ce cas d'une nouvelle coupure par l'ozone.

La première conséquence et la plus importante de ce résultat est *l'obligation où nous sommes d'admettre que la « cétone 250 » est, quel que soit son mode de préparation, un séco-9,10 stéroïde.* Cette conclusion déduite ici des résultats de l'ozonolyse est confirmée par le bas point de fusion et la structure que nous trouverons pour la provitamine. Une démonstration directe de l'absence du squelette stérolique aurait exigé pour être probante, de trop grandes quantités de produits.

Enfin, nous montrerons que la « cétone 250 » peut être obtenue par traitement à *froid* de la vitamine D_3, en l'absence d'irradiation ultra-violette ; nous n'avons jamais dans ces conditions, observé de recyclisation :

α) ni en stérols, comme dans le cas des pyrocalciférols, obtenus par chauffage ;

β) ni en suprastérols, comme dans le cas d'une irradiation prolongée.

Nous adoptons alors la formule (B) *ou XVII* (séco-9,10 cholestèn-5 one-7 diol-3β,10).

L'ambiguïté possible avec la formule (C) est éliminée par les résultats de l'ozonisation, et en outre par le résultat de l'action de SeO_2 en milieu acétique. L'apparition de sélénium rouge est beaucoup plus longue à se produire que dans tous les cas des stéroïdes et sécostéroïdes (déhydro-7 cholestérol, vitamine D, dihydrovitamine D) possédant une double liaison en 7,8.

Nous étions donc assurés de la structure de la « cétone 250 », pour laquelle il nous manque, toutefois, des renseignements sur la stéréochimie des carbones 8 et 10 qui sont, par rapport aux stérols ou aux vitamines D, deux nouveaux centres d'asymétrie.

Nous avons alors cherché à déterminer la structure du précurseur, isomère de la « cétone 250 », formé directement sur floridine, et qui est, rappelons-le, dépouvu de spectre U.-V, caractéristique.

Étude de structure du précurseur de cette cétone. — Nous proposons pour lui la structure : séco-9,10, peroxydo-7,10, cholestèn-5 ol-3β (XIV).

1° Cette structure est bien isomère de XVII.

2° Nous devons rendre compte de 3 oxygènes dont aucun n'est cétonique ni aldéhydique.

3° Par acétylation, nous obtenons le même diacétate qu'à partir de la « cétone 250 ». La fonction OH en 3β était donc conservée.

4° Par la réaction avec IK acétique, nous avons cherché la présence d'une structure époxyde, peroxyde ou hydroperoxyde. Cette réaction nous a conduit à des résultats positifs, très nets et correspondants à deux oxygènes par molécule, c'est-à-dire à une structure du type proposé. S'il ne s'agit pas là en général d'une méthode de dosage, Bergmann avait néanmoins obtenu des résultats quantitatifs dans le cas analogue du peroxydocholestène ([38]). Contrairement à l'habitude en série aliphatique, ce peroxyde est relativement stable à la chaleur, comme ses analogues stéroïdes. Ces derniers appartiennent à deux groupes :

Stables en milieu alcalin : Tous les peroxydes bitertiaires du type du peroxydodéhydro-7cholestérol ([36]) du peroxydoergostérol ([37]), du peroxydolumistérol ([38]).

Instables en milieu alcalin : Ceux qui ne sont pas du type précédent ; en particulier en milieu alcalin (potasse méthanolique), le peroxydocholestène secondaire-tertiaire (XVIII) se réarrange en donnant principalement la cétone α,β éthylénique γ alcool tertiaire (XVIII *bis*) ([39]).

Nous avons observé l'isomérisation provitamine → cétone 250 *exactement dans les mêmes conditions ; prenons donc comme base de travail la réaction d'isomérisation* XIV → XVII qui est isologue de la réaction XVIII → XVIII *bis*. Nous avons alors complété l'étude du précurseur de la façon suivante :

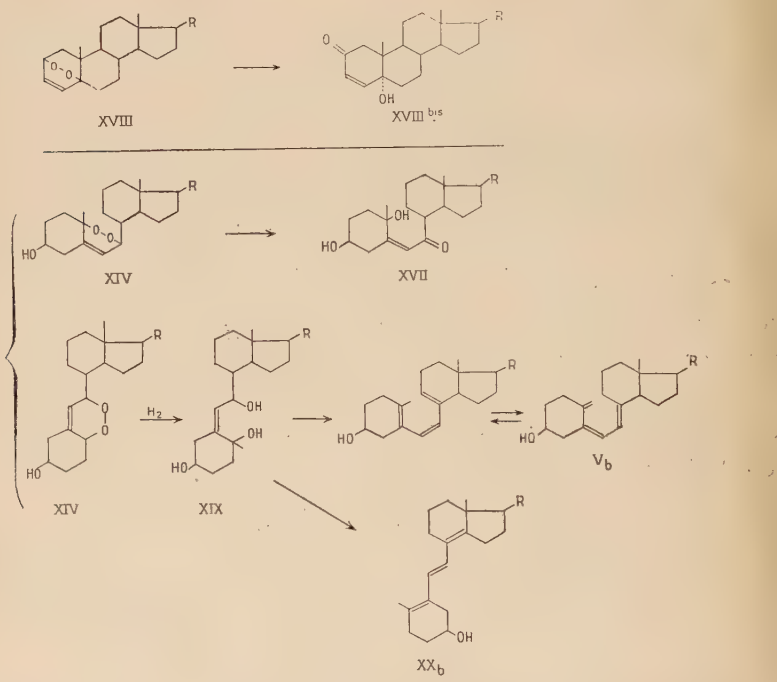
5° *Action du sulfite de sodium.* — Par action du sulfite de sodium sur le précurseur, nous avons cherché à obtenir le triol XIX théoriquement

---

([36]) W. Bergmann, *Chem. Rev.*, 1941, **28**, 367-379.
([37]) J. Elks, R. M. Evans, A. G. Long et G. H. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1954.
([38]) J. Elks, *J. Chem. Soc.*, 1955, 2176.
([39]) R. J. Conca et W. Bergmann, *J. Org. Chem.*, 1953, 1104.

prévisible (séco-9,10 cholestèn-5 triol-3β,7,10), mais deux fonctions alcools de ce triol sont en position allylique de la double liaison, et il y a, au cours de l'isolement, déshydratation spontanée de la plus grande partie du produit : ainsi, après chromatographie, obtenons-nous deux fractions dont l'une absorbe à 265 mμ (ε = 12 000) et l'autre à 290 mμ (ε = 25 000).

La première, dont le spectre U.-V. correspond soit au spectre du



précalciférol (ε = 9 000) soit à celui de la vitamine D_3 (ε = 18 000) a été estérifiée par le chlorure de dinitrobenzoyle et nous avons obtenu du dinitrobenzoate de vitamine D_3 (F = 141°).

La seconde est constituée d'isotachystérol 3 de formule XX*b*, que nous réétudierons de façon plus approfondie dans la deuxième partie, et qui se forme par traitement acide de la vitamine D_3 elle-même.

Sans avoir démontré qu'il y a passage par le précalciférol au cours de la déshydratation, nous indiquons cette possibilité, attendu que ce corps est en équilibre réversible avec la vitamine D_3 par chauffage modéré en solvant neutre.

Cette réaction, que nous avions essayée comme preuve de structure pour le précurseur, constitue donc une véritable synthèse de la vita-

mine naturelle à partir du cholestérol, avec un rendement d'environ 3 p. 100 à partir de ce produit.

6° *Hydrogénation catalytique sur platine dans* AcOH *à froid.* — Comme dans le paragraphe précédent, nous avons vu apparaître après fixation de 1,2 mole d'hydrogène (on doit arrêter alors l'hydrogénation qui est très rapide et va jusqu'à la fixation de 4,5 moles d'hydrogène), les spectres caractéristiques des triènes à 265 mμ et 290 mμ. Néanmoins l'hydrogénation compétitive des doubles liaisons rend ce procédé moins maniable que le précédent.

7° *Spectrographie infrarouge ; comportement chromatographique.* — Dans l'infrarouge, les bandes d'absorption des peroxydes sont situées selon Sheppard ([40]) à 880 cm^{-1} et celles des hydroperoxydes selon Minkoff ([41]) entre 870 et 826 cm^{-1}. Cette absorption est due aux vibrations O-O. Effectivement nous notons dans notre spectre infrarouge 2 bandes à 880 et 840 cm^{-1}. Mais elles ne constituent pas une preuve de structure. Le comportement chromatographique sur alumine est conforme à la structure avancée et voisin de celui de la « cétone 250 » isomère.

Fréquemment, on a observé la formation de cétones αβ insaturées par peroxydation d'éthyléniques ; c'est le cas, en série aliphatique des acides oléique et élaïdique $C_8H_{17}-CH=CH-(CH_2)_7-COOH$.

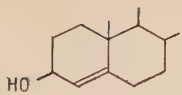
Mais ici, le même mécanisme appliqué au cholestérol nous aurait conduit au céto-7-cholestérol (IX), que nous n'avions pas pu identifier comme produit de réaction.

Mécanisme de formation du précurseur P sur floridine. — Après avoir montré que les produits principaux de réaction résultaient d'une déshydratation du cholestérol, nous avions envisagé pour mode d'action de la floridine différentes hypothèses, dont nous avons abandonné les trois premières.

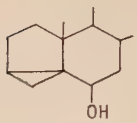
Isomérisation sans modification du squelette « cholestane ». — Nous n'avons pas trouvé dans le désorbat de la floridine d'autre isomère du cholestérol que l'épicholestérol déjà signalé. En particulier, ni allocholestérol (cholestèn-4 ol-3β), ni *i*-cholestérol.

Nous avons d'ailleurs essayé sans succès d'isomériser le cholestérol par un catalyseur à base de TiO_2, dont l'activité pour l'isomérisation du nopinène en pinène était notoire ([42]).

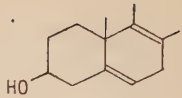
([40]) N. Sheppard, *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 322.
([41]) G. Z. Minkoff, *Discuss. Faraday Soc.*, 1950, **9**, 320.
([42]) K. Kandlur, *Thèse d'Ingénieur-Docteur*, Paris, 1953.



Allocholestérol



i-cholestérol



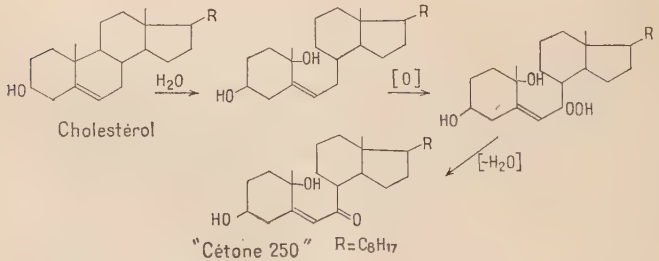
XXIII

Déshydrogénation du noyau B. — Nous n'avons pas trouvé non plus sur floridine ni déhydro-7 cholestérol (*Ib*), ni le cholestadièn-5,8 (9) ol-3β (XXIII) récemment décrit par Tsuda ([43]).

Sulfonation. — Etant donné l'importance de produits sulfonés décrits par Yoder ([2]), et leur activité légèrement antirachitique, nous les avons recherchés tout spécialement. Dans les conditions où nous travaillions, nous n'avons jamais trouvé trace de soufre dans le précurseur ni dans aucune fraction de chromatographie. Les bandes I. R. caractéristiques des groupes sulfonates (1 550 cm^{-1}), les fonctions acides forts des produits leur conférant la solubilité dans l'eau, sont autant de critères que nous n'avons pas trouvés et qui nous ont fait éliminer dans notre cas cette hypothèse de Yoder, qui reste peut-être valable dans le traitement du cholestérol par l'acide sulfurique concentré ou par des terres très acides, différentes de la floridine.

Hypothèse retenue : Ouverture préalable du noyau B du cholestérol. — L'étude du précurseur et celle de la « cétone 250 » ont montré que nous avons abouti après la réaction sur floridine, à un produit séco 9,10 stéroïde. Il y a donc eu ouverture du noyau B du cholestérol entre les carbones 9 et 10. Nous avons alors envisagé deux mécanismes possibles pour cette ouverture :

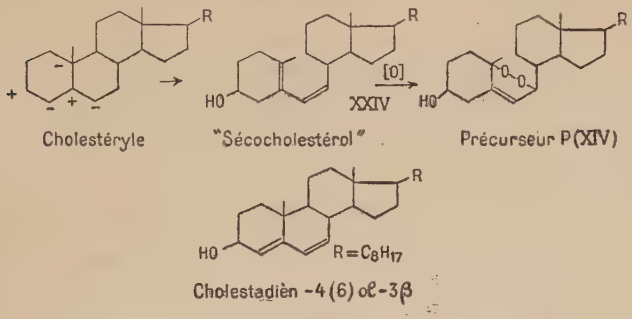
A) Ouverture avec hydratation puis hydroperoxydation :



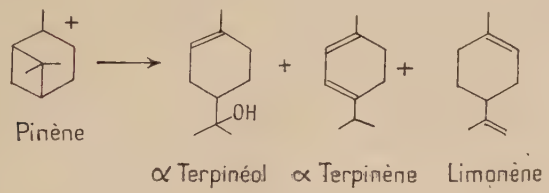
Cholestérol

([43])-K. Tsuda, Ko Arima et R. Hayatsu, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1954, **76**, 2933.

B) Ouverture avec isomérisation puis peroxydation :



Ces deux mécanismes étaient possibles si l'on raisonne par analogie avec le cas bien étudié par Dupont et Dulou (11) de l'ouverture du pont du pinène par l'action de ces mêmes terres acides.



Dans le cas A il y aurait eu peroxydation sur un carbone méthylénique, d'autant plus facile que le noyau B aurait été ouvert et ce carbone alicyclique. De plus la position 7 est classiquement la position pour laquelle le cholestérol s'autoxyde et le réarrangement de l'hydroperoxyde supposé conduit bien à la « cétone 250 ». Néanmoins cette structure n'est pas compatible avec l'analyse trouvée pour le corps peroxydé ; de plus, comme nous opérions à chaud, il est peu probable que nous ayons eu hydratation par la floridine.

Nous avons pu valider expérimentalement *le mécanisme* B grâce à l'isolement de l'isomère XXIV du cholestérol que nous appellerons « sécocholestérol ». Ce produit (F = 132°) (λ_{max} = 235 mμ) (ε = 12 000) est monoacétylable, sensible à l'oxygène de l'air, qui le transforme en précurseur. Pas plus que ce dernier, il n'est antirachitique. Ce diène que nous avions pu isoler sur floridine, dès nos premières expériences, avait été confondu par nous à ce moment avec le cholestadièn-4,6 ol-3β (F = 126° ; λ_{max} = 235 mμ). La comparaison avec un échantillon de

(11) G. Dupont et R. Dulou, *Bull. Soc. Chim.*, 1951, C 29.

référence nous avait conduit à des différences (point de fusion du mélange-stabilité des deux échantillons) dont nous comprenons maintenant la raison.

Enfin, insistons sur le fait qu'on isole dans les conditions standard non pas le sécocholestérol, mais le précurseur exempt de ce dernier. Le passage de l'un à l'autre se fait donc, non par action de l'oxygène de l'air, mais par action de l'oxygène inclus dans la floridine. On comprend également pourquoi le sécocholestérol est isolé dans les expériences courtes et le précurseur dans les expériences longues. L'activité oxydante de la floridine « activée » peut être due à l'air qui vient prendre la place de l'eau interstitielle lors du chauffage.

En résumé, il y a adsorption préalable du cholestérol sur la terre active grâce à la fonction alcool en 3 (possibilité d'épimérisation-obtention de produits déshydratés). De plus, sur le cation cholestéryle ainsi formé, on a ouverture du noyau B en position allylique (en 9/10) de la double liaison (5/6) avant d'avoir attaqué par l'oxygène sur la position 7, elle aussi allylique de la double liaison. L'oxygène contenu dans la floridine s'additionne au diène (sécocholestérol) pour donner un peroxyde précurseur facilement isomérisable en milieu alcalin en la « cétone 250 » antirachitique. Ce mécanisme explique clairement en particulier, pourquoi le déhydro-7 cholestérol, précurseur photochimique de la vitamine D_3 antirachitique ne peut être activé par la voie chimique des terres actives, cependant que le cholestérol donne naissance directement à des séco 9/10 stéroïdes. C'est, à notre connaissance, la première fois que ce passage stérols → séco 9/10 stérols est démontré par une voie autre que la voie photochimique. Si le rendement dans les « conditions standard » que nous avons décrites n'est pas supérieur à 7-10 p. 100 en produits à noyau B ouvert, ceux-ci constituent néanmoins la partie de beaucoup la plus intéressante pour le chimiste et pour le biochimiste.

DEUXIÈME PARTIE

Modifications du système triénique des vitamines D.

Introduction. — La plupart des vitamines liposolubles (A, D, E, F, K ou Hormonovitamines de L. Randoin) sont des corps contenant du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, mais pas d'azote (en revanche, toutes les vitamines hydrosolubles, sauf la vitamine C, sont azotées). De plus, toutes les vitamines liposolubles sont de nature polyénique. La vitamine A_1 est un pentaène conjugué et A_2 un hexaène conjugué. Les vitamines D sont des triènes conjugués. La vitamine F est un triène non conjugué. La vitamine E contient un noyau chromanne et la vitamine K un noyau naphtoquinonique.

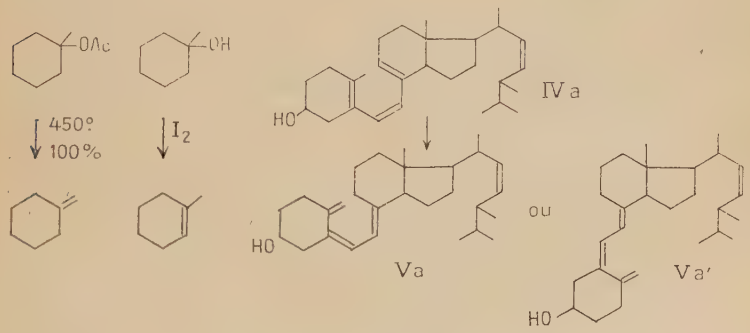
Dans le cas des vitamines D, la plupart des auteurs admettent que

leur forte activité biologique est due à leur système triénique. Toutefois, nous avons déjà fait ressortir l'importance de la chaîne latérale. De plus, la « cétone 250 » n'est précisément pas un triène, et la même remarque est valable pour certains produits présentés dans le tableau III.

Nous nous sommes donc proposés de soumettre à l'épreuve de l'expérience la théorie schématique du système triénique antirachitique en étudiant l'activité de produits de structure voisine de celle de la vitamine D, mais en différant par de légères modifications du système triénique.

Bref rappel sur la stabilité des doubles liaisons juxtacycliques et endocycliques. — Selon Windaus, puis Inhoffen, le système triénique des vitamines D serait stable car pseudobenzénique ou « benzénique ouvert ».

Mais on ne peut considérer ce système comme benzénique ouvert et comme stabilisé par résonance que dans la mesure où il est plan (*). De plus, la vitamine D quoique moins sensible à la chaleur et à l'oxydation que la vitamine A est néanmoins très facilement isomérisable (chaleur-lumière-réactifs acides). Nous avons alors pensé que ceci était dû à la position juxtacyclique des trois doubles liaisons. La stabilité relative des positions juxtacyclique et endocyclique au cyclohexane a été étudiée par Birch, Kon et Norris ([46]) et reprise récemment par Bailey, Hewitt et King ([47]), et par Barton ([48]) du point de vue théorique. Ces auteurs ont pu montrer que dans le cas de la pyrolyse en phase vapeur des acétates d'alcools tertiaires, on obtient la moins stable des doubles liaisons (juxtacyclique) et, à condition d'éviter la carbonisation, cette pyrolyse ne s'accompagne pas d'isomérisation : Ainsi :



(*) Pour étudier ces propriétés géométriques, on est, de plus, gêné par la possibilité des formules *Va* et *Va'* qui ne diffèrent l'une de l'autre que par une isomérie *s*-cis/*s*-trans autour de la liaison simple 6,7. Pour toutes les réactions en solution, nous emploierons indifféremment ces deux formules. On sait toutefois ([45]) que l'étude par RX du iodo-4 dinitro-3,5 benzoate de la vitamine D_2 a établi complètement la forme *a'* pour cet ester sous forme cristallisée.

([45]) D. Crowfoot et J. D. Dunitz, *Nature*, 1948, **142**, 608.
([46]) S. F. Birch, G. A. R. Kon et W. S. G. P. Norris, *J. Chem. Soc.*, 1923, 1361.
([47]) W. J. Bailey, J. J. Hewitt et C. King, *J. Amer. Chem. Soc.* ; 1955, **77**, 357.
([48]) D. H. R. Barton, *J. Chem. Soc.*, 1949, 2174.

Au contraire, en déshydratant par l'iode on n'obtient pas du tout de produit méthylénique.

De plus, dans la théorie actuelle, un apport d'énergie thermique fait migrer le système triénique du précalciférol vers celui 3 fois juxtacyclique de la vitamine D. Pour toutes ces raisons, l'étude chimique directe que nous avons entreprise nous semble se justifier et nous exposerons maintenant les résultats de quelques réactions qui nous ont permis d'étudier la question :

1° L'action de la floridine dans diverses conditions sur les vitamines D_2 et D_3.

2° L'hydrogénation partielle des vitamines D_2 et D_3.

3° De nouveaux procédés d'isomérisation d'une des doubles liaisons avec passage aux isovitamines D.

Après l'exposé de nos résultats du point de vue chimique, nous les présenterons également du point de vue spectrographique et du point de vue biologique. Ces deux points de vue sont en effet toujours fondamentaux dans la série des vitamines D, dont la chimie n'avait progressé initialement que grâce aux méthodes de contrôle spectrographique et biologique.

Action de la floridine activée sur les vitamines D_2 et D_3. — Nous avons adsorbé sur floridine activée dans les conditions standard décrites dans la première partie, la vitamine D_3 en solution dans le tétrachlorure de carbone.

Adsorption à chaud : Isotachystérols 2 et 3. — *Opérant d'abord au reflux du tétrachlorure de carbone*, nous avons observé le passage du spectre U.-V. de 265 mμ à 290 mμ, après seulement quelques minutes de chauffage. Le spectre U.-V. coïncidant avec celui trouvé en série D_2 à la suite d'un traitement analogue, était voisin de celui du tachystérol quoique non identique à ce dernier ; Meunier et Thibaudet ([19]) avaient proposé alors pour le corps obtenu (avec un rendement d'environ 50 p. 100) la formule admise pour le tachystérol. Depuis, Inhoffen a réenvisagé du point de vue théorique le produit obtenu par Thibaudet en série D_2 et a indiqué son identité probable avec l'isotachystérol-2, nouvel isomère préparé par l'action du fluorure de bore sur la vitamine D_2. Le produit ($\lambda_{max} = 290$ mμ) que nous obtenions en série D_3 était-il l'isotachystérol 3 de formule (XX*b*) ?

Nous avons alors préparé sans difficulté cet isotachystérol 3 par isomérisation à froid de la vitamine D_3 par l'acide phosphorique en utilisant un procédé indiqué comme viable par Inhoffen en série D_2.

([19]) G. Thibaudet, *C. R. Acad. Sci.*, 1945, **220**, 751.

Nous avons obtenu avec de très bons rendements une huile incristallisable : $\lambda_{max} = 290$ mμ ($\varepsilon = 32\,000$) (épaulements $\lambda = 280$ mμ, $\varepsilon = 3\text{-}1\,500$, $\lambda = 302$ mμ ; $\varepsilon = 31\,200$) mais dont le méthyl-4-dinitro-3,5-benzoate est cristallisé F : 123°.

Nous avons alors chromatographié l'éluat obtenu par action de la floridine à chaud, ce qui nous a fourni un produit huileux élué par l'éther de pétrole ($\lambda_{max} = 290$ mμ. Epaulements : $\lambda = 280$ mμ et 300 mμ) dépourvu d'activité antirachitique, d'analyse conduisant à la formule $C_{27}H_{44}O$, et dont le méthyldinitrobenzoate fond aussi à 123°, sans abaissement de point de fusion du mélange avec l'échantillon précédent.

Nous avons vérifié qu'un traitement parallèle en série de la vitamine D_2 nous conduit à confirmer l'identité du produit obtenu par la technique de Meunier et de l'isotachystérol 2 préparé par Inhoffen.

De plus, les tachystérols 2 et 3 sont maintenant aisément distingués par leurs spectres U.-V. ($\lambda_{max} = 280$ mμ. Epaulements : $\lambda = 264$ mμ; $\lambda = 294$ mμ) des isotachystérols 2 et 3 préparés ici ($\lambda_{max} = 290$ mμ).

Velluz et ses collaborateurs ont montré qu'il faut attribuer au tachystérol la formule III (6,7 trans) sur la foi de l'isomérisation facile en précalciférol, et non plus la formule IV (6,7 cis) admise autrefois, formule qui est maintenant, sans aucun doute, celle du précalciférol.

Adsorption à froid : dièneliols 2 et 3 (XXI *a* et *b*). — *Opérant alors par simple adsorption à froid de la vitamine D_3* sur la terre active, nous avons observé l'apparition de la coloration jaune-rouge de la floridine. En arrêtant là l'opération, il ne restait pas du tout de vitamine en solution dans le tétrachlorure de carbone et l'éluat éthéré de la floridine pouvait être fractionné par chromatographie en une petite quantité d'isotachystérol 3 (rendement 15 p. 100) éluée par l'éther de pétrole et à spectre caractéristique et deux importantes fractions éluées par le mélange (éther de pétrole 9 p., éther 1 p.) (rendement 50 p. 100), et par l'éther (rendement 10 p. 100). Ces deux fractions sont restées huileuses malgré tous nos essais de cristallisation. Elles absorbent très intensément dans l'U.-V. à 250-251 mμ ($\varepsilon = 90\,000$).

Nous avons été amené à prouver [50] la structure de la plus abondante de ces fractions, sur la base d'arguments que nous allons exposer à présent :

a) L'analyse nous conduisait à la formule $C_{27}H_{46}O_2$ correspondant, soit à un hydrate de la vitamine ou d'un de ses isomères, soit à un diol résultant de l'hydratation d'une seule de ses doubles liaisons.

b) Par microhydrogénation sur platine, ou par dosage au moyen du mélange bromure-bromate, nous trouvons exactement deux doubles liaisons.

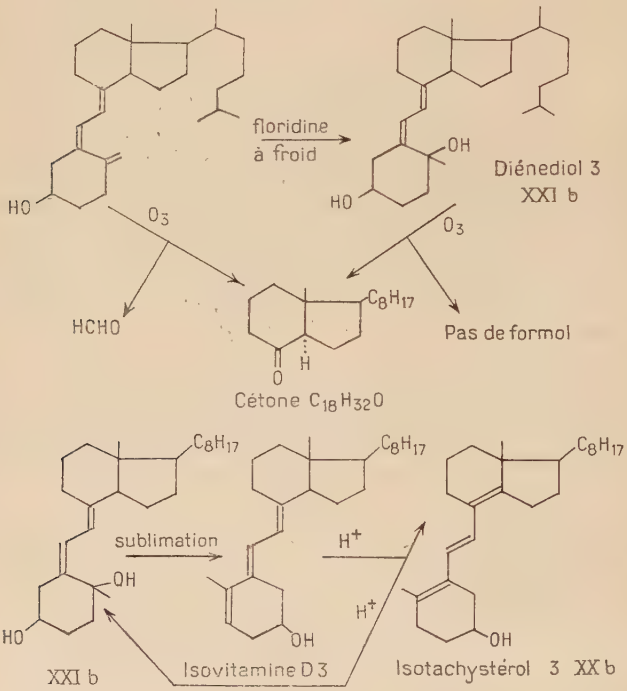
---

[50] C. Baron, N. Le Boulch et Y. Raoul, *Bull. Soc. Chim.*, 1955, 948.

c) Le spectre U.-V. correspond par rapport à la vitamine D à un effet hypsochrome de 15 mμ, cependant que l'intensité spécifique est beaucoup plus grande.

Ceci confirme les résultats chimiques en indiquant de plus la conjugaison des deux doubles liaisons et, selon toute vraisemblance, une structure « tout trans » pour une molécule aussi absorbante.

d) Nous avons localisé le système des doubles liaisons par une ozo-



nolyse du produit que nous avons comparée à une ozonolyse de la vitamine D_3 dans les mêmes conditions, celles d'ailleurs qu'avait indiquées Windaus [51]. Pour notre produit, l'oxydation ne fournit pas de formol, ni d'acide formique, ce qui nous permet de conclure à l'absence de double liaison 10-19. Cette conclusion est confirmée par la disparition dans le spectre I. R. de la bande caractéristique de $= CH_2$ à 900 cm^{-1} (11,1 μ). De plus, nous retrouvons avec des rendements acceptables (environ 20 p. 100), une fraction neutre cétonique d'oxydation dont la semicarbazone est identique à celle que donne la cétone d'oxydation de la vitamine D_3.

[51] A. Windaus, M. Deppe et W. Wunderlich, *Ann. Chem.*, 1938, **533**, 118.

La nouvelle fonction alcool n'est pas primaire : En effet, l'estérification nous donne des monoesters en présence de pyridine à froid, et des diesters en présence de pyridine à chaud (résultats obtenus par saponification sur de microquantités). A froid, nous avons isolé, en outre, un dinitrobenzoate-3β alcool-10. L'estérification à chaud sans pyridine ne nous a pas permis d'isoler de cristaux, mais par saponification ultérieure, on est conduit à l'isotachystérol identifié par son spectre U.-V. Ceci montre la sensibilité de la fonction alcool nouvellement introduite aux réactifs acides à chaud et confirme la classe tertiaire de cette fonction.

Enfin la sublimation sous haut vide nous a fourni la meilleure preuve de la position de cette fonction, en nous conduisant à l'isovitamine D_3 (λ_{max} = 288 mμ, ε = 85 000) avec d'excellents rendements.

A ce point, nous adoptons les formules suivantes qui traduisent ces résultats par une hydratation de la double liaison 10-19 qui disparaît en donnant naissance à un dièn ediol avec une fonction alcool tertiaire en 10.

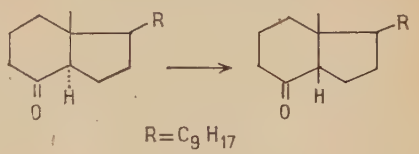
La reproduction de l'hydratation par action ménagée de la floridine sur la vitamine D_2 n'a pas présenté de nouvelle difficulté expérimentale, et nous avons obtenu un diol de série D_2 (dinitro-3,5, benzoate : 125°-126°). Ce produit n'avait jamais non plus été obtenu, mais Inhoffen [52] avait effectué la synthèse partielle d'un de ses isomères. Le diol-2 a un spectre d'absorption dans l'U.-V. semblable à celui du diol-3, et absorbe aux mêmes longueurs d'onde que l'isomère décrit par Inhoffen, mais plus intensément.

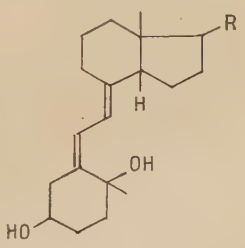
Toutefois, l'isomère décrit par Inhoffen était un produit cristallisé (F : 132°) et la structure assignée par cet auteur différait de la nôtre par les points suivants :

1° Le système bicyclique C-D est cishydrindanique par suite d'une isomérisation irréversible de la cétone de départ de la synthèse [53].

2° Le produit est un mélange des deux épimères en 3.

Un échantillon de référence qui nous a été obligeamment envoyé par Inhoffen nous a permis de confirmer les ana-





Dièn ediol (Inhoffen)

([52])

([53]) J. v. d. Vliet, *Rec. Tr. Chim. Pays-Bas*, 1948, **67**, 343.

logies et les différences entre les spectres U.-V. L'amorçage de notre diol par l'échantillon des auteurs allemands n'a pas donné de résultat, vraisemblablement par suite des différences stéréochimiques que nous avons indiquées.

Intérêt de l'isolement des dièneodiols de série D_2 et D_3. — Intérêt biochimique. — Yoder avait observé que l'activité antirachitique des vitamines D était détruite dans certaines conditions d'activation chimique (sulfonation). Ici, également, quoique nous opérions dans des conditions beaucoup plus douces que celles des sulfonations selon Yoder, nous avons obtenu en essayant l' « activation chimique » des vitamines un produit qui n'est presque plus antirachitique. En revanche, il présente un autre mode d'action biologique intéressant : les dosages de calcium dans le sérum sanguin effectués à intervalles réguliers après son absorption *per os* ont pu montrer son action hypercalcémiante. Nous retiendrons ces faits qui nous semblent, comme dans le cas de l'« antitetanic 10 » (A. T. 10) ([54]), étroitement liés avec sa structure diénique.

Intérêt chimique. — *a)* Les procédés valables pour l'hydratation directe d'une double liaison ne sont pas très nombreux. On peut théoriquement monoépoxyder les vitamines D et ouvrir le pont époxyde. Mais par action des peracides, on monoépoxyde ([55]) la double liaison 7,8 et non pas la double liaison 10,19.

b) Dans notre cas, cette hydratation ne peut avoir lieu qu'à froid. Cette condition est assez générale.

c) Nous avons essayé d'effectuer cette réaction en usant d'agents plus classiques que la floridine : l'action du réactif de Bertram et Walbaum ([56]) et celle du réactif de Aschan. Si, dans ces deux cas, nous avons pu obtenir par chromatographie, une fraction ($\lambda_{max} = 250$ mμ), le rendement en cette fraction était inférieur à 10 p. 100 et nous n'avons pas poursuivi cette étude.

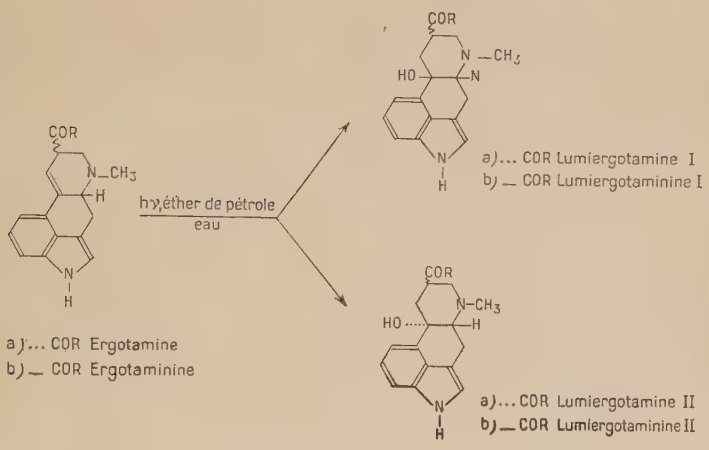
d) La fonction alcool tertiaire est en position allylique par rapport aux deux doubles liaisons. Mais, dans notre cas, s'il y a mélange allélotrope, la forme indiquée est nettement prépondérante.

e) Pas plus que dans le cas du dihydrotachystérol, nous n'avons pu obtenir de produit d'addition par réaction avec l'anhydride maléique (ce qui est normal, les carbones 5 et 8 étant totalement substitués).

f) La facile transformation de la vitamine D en un produit très absorbant à 250 mμ avait déjà été décrite ([57]) par un autre procédé.

([54]) F. von Werder, *Z. physiol. Chem.*, 1939, **260**, 119.
([55]) L. Velluz, G. Amiard et B. Goffinet, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **240**, 2076.
([56]) J. Bertram et H. Walbaum, *J. prakt. Chem.*, 1894, **49**, 1.
([57]). Y. Raoul, N. Le Boulch, C. Baron, J. Chopin et A. Guérillot-Vinet, *Bull. Soc. Chim. Biol.*, 1954, **36**, 1265.

Il suffit de porter à ébullition la vitamine D dans l'éther de pétrole pendant quelques heures pour observer l'effet hypsochrome caractéristique du spectre. Toutefois, cette opération serait difficilement reproductible et nous ne nous y sommes pas arrêtés. Il suffit en effet de 4 mg d'eau pour transformer 100 mg de vitamine et la solubilité de l'eau dans l'éther de pétrole utilisé est suffisante pour rendre concevable une hydratation dans ces conditions avec passage au dièneniol. C'est ce qui nous avait incité à étudier l'action de la floridine.



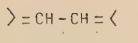
De plus, il est important de remarquer qu'une réaction semblable a lieu dans la série de l'ergotamine, par ébullition du produit dans l'éther de pétrole en présence d'eau, mais sous l'action de la lumière ([58]).

Comparaisons spectrographiques entre les dièneniols de série D et d'autres dièneS plus simples. — *DièneS de série séco-stéroïde.* — L'absorption due au système diénique des dièneniols de série 2 et 3 est identique par son λ_{max} et par ses deux épaulements à celle obtenue par Schubert ([59]) pour la dihydrovitamine D_2 II et par von Werder ([54]) pour ce qu'il appelait le « dihydrotachystérol 2 ». Ces deux derniers corps de constantes chimiques différentes mais de constantes spectrographiques presque identiques sont probablement des isomères géométriques autour de la double liaison 7,8. Les auteurs qui ont décrit ces produits n'ont pas précisé ce point, mais Schubert signale que la dihydrovitamine D_2 II peut être transformée par simple chromato-

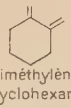
([58]) A. Stoll et W. Schlientz, *Helv. Chim. Acta*, 1955, **38**, 585.
([59]) K. Schubert, *Naturwissenschaften*, 1954, **41**, 231.

Tableau VI

Séco (9,10)diènes5(6),7(8)stéroïdes et Diènes de réference

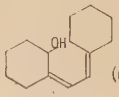


Diisocrotyle
(λ_{max} : 226 mμ
ε = 21.400)

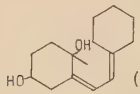


Diméthylène-cyclohexane
(λ_{max} : 250 mμ
ε = 10.050)

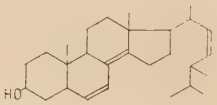
Myrcène
(λ_{max} : 224 mμ
ε = 14.600)



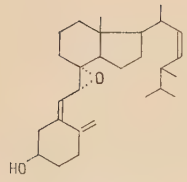
(61)
(λ_{max} : 248 mμ
ε 34.900)



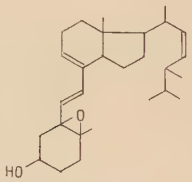
(62)
(λ_{max} : 245 mμ
ε = 16.400)



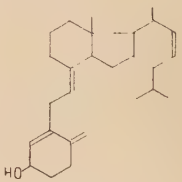
Ergostérol B 2
(λ_{max} : 248 mμ
ε non précisé)



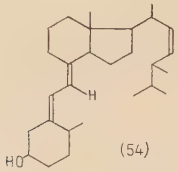
Epoxy 7 (8) calciférol
λ_{max} : 244 mμ



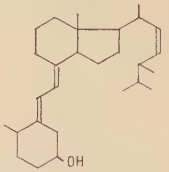
Epoxy 5(10) tachystérol
λ_{max} : 226 mμ



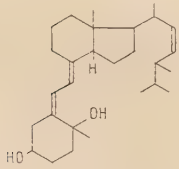
(λ_{max} : 235 mμ
ε = 14.700)



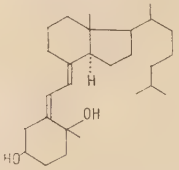
"Dihydrovitamine D2" II
λ_{max} : 250 mμ



"Dihydrotachystérol 2"
(λ_{max} : 250 mμ
ε = 42.500)



Diénediol 2 (Inhoffen)
λ_{max} 250 mμ
ε : 30.000



Diénediol 3
λ_{max} : 250 mμ
ε : 95.000

graphie en dihydrotachystérol 2. L'hypothèse la plus vraisemblable nous semble alors (Tableau IX) que les deux produits sont 6,7 *s*-trans (car la valeur élevée de ε exclut les diènes *s*-cis), mais que la dihydrovitamine D_2 II de Schubert, est 5,6 cis et, de ce fait, transformable en dihydrotachystérol 5,6 trans, dont la structure stérique (étudiée au moyen des modèles moléculaires universels S. A. S. M.) est moins encombrée (Interaction de CH_3 en 10 et H en 7).

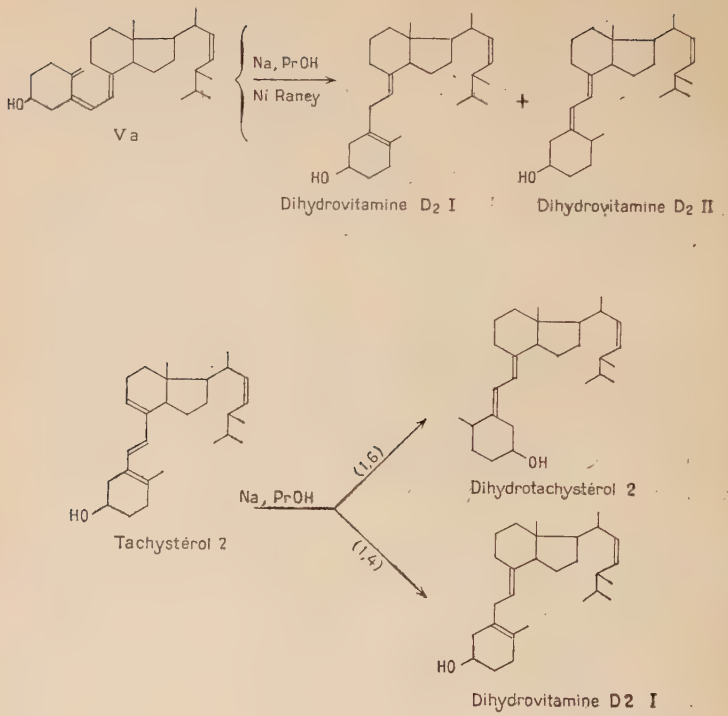
Les épaulements observés sur tous ces spectres sont l'indication d'un système transoïde. De plus, nous avons fait remarquer l'absorption spécifique particulièrement intense de nos produits « dièneodiols ». Selon certains, elle est due à la présence sur le carbone 10 d'un OH allylique ; celui-ci par la facilité avec laquelle il donne naissance à un ion carbonium, causerait une véritable activation des doubles liaisons ([60]).

Diènes modèles. — Le tableau VI contient les références relatives aux diènes modèles de ceux que nous venons d'étudier. Il nous permettra, après avoir envisagé également les triènes, d'avancer à la fin de notre deuxième partie, quelques règles de prévision pour les spectres U.-V. des diènes et des triènes sécostéroliques.

Hydrogénation de la vitamine D_3. — Outre les classiques hydrogénations sur platine, divers essais fructueux ont déjà été effectués en série 2 : à la lumière des structures qu'il faut signaler actuellement aux produits de départ ; ces travaux sont résumés p. 930. Nous en concluons donc qu'il était remarquable que le tachystérol 2 ait donné naissance par hydrogénation au moyen de sodium et d'alcool propylique aux dérivés d'addition 1,6 et 1,4, cependant que les vitamines D dans les mêmes conditions donnent surtout les produits d'addition 1,4 (dihydrovitamine D_2 I) et d'addition 1,2 (dihydrovitamine D_2 II). Nous avons donc essayé d'obtenir à partir de la vitamine D_3 une addition 1,6 nous conduisant au diène 5 (10), 6, dont aucun analogue structural n'avait été décrit dans la série des vitamines D. Ce diène est, à une isomérie cis-trans possible près, le sécocholestérol, précédemment décrit dans l'activation antirachitique du cholestérol.

Hydrogénation partielle sur nickel très actif (Raney). — Nous avons d'abord remarqué que la vitamine D_3 ne s'hydrogène pas du tout sur nickel de Raney peu actif. Sur nickel très actif, nous avons arrêté la fixation d'hydrogène à une molécule et identifié la dihydrovitamine D_3 II déjà décrite (Dinitro 3,5 benzoate : F : 140°)([59]). En poursuivant l'hydrogénation sur le même catalyseur, on observe la fixation d'une nouvelle molécule d'hydrogène sans pouvoir aller plus

([60]) A. G. Evans, N. Jones et J. H. Thomas, *J. Chem. Soc.*, 1955, 1824.



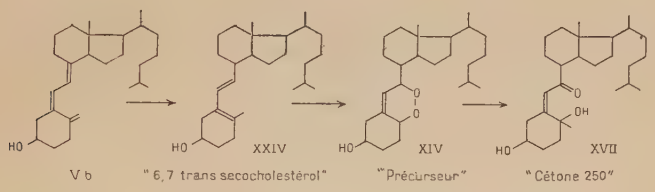
loin. L'alcool de saponification fixe une nouvelle molécule d'hydrogène sur platine en donnant naissance à une huile que nous n'avons pu cristalliser (Dinitro 3,5 benzoate F : 118°). Si nous avons pu ainsi décrire dans le détail l'hydrogénation sur nickel, nous n'avons pas réussi par ce procédé à obtenir l'addition 1,6 recherchée et nous avons alors fait appel à la méthode de Birch.

Hydrogénation par le lithium dans l'ammoniac liquide [63]. — Dans notre cas, cette méthode a été sélective pour l'addition 1,6 sur les triènes. Nous avons obtenu, après chromatographie, une huile jaune claire qui fixait encore 2 molécules d'hydrogène en présence de platine

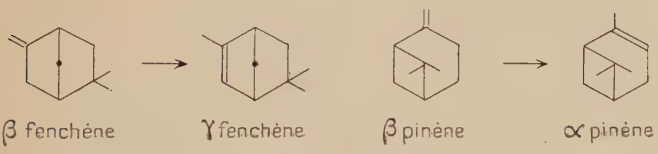
---

([61]) K. Dimroth et H. Jonnsson, *Ber.*, 1938, **71**, 2658.
([62]) H. Booker, L. K. Evans et A. E. Gillam, *J. Chem. Soc.*, 1940, 1453.
([63]). A. J. Birch, *J. Chem. Soc.*, 1944, 430 et 1949, 2531 ; E. Schœnewaldt et F. Sondheimer, *J. Amer Chem. Soc.*, 1952, **74**, 2696 ; D. H. R. Barton, B. H. Thomas, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 1842.

et absorbait dans l'U.-V. à 235 mμ. Après l'avoir laissée quelques jours à l'air libre, nous avons été surpris de constater des bandes C = O dans le spectre I.-R. Nous avons vu alors que le spectre U.-V. était également transformé (λ_{max} = 250 mμ). Ces faits *a priori* surprenants s'expliquent bien par suite de la peroxydation déjà décrite en détail plus haut, nous conduisant au « précurseur » et à la « cétone 250 ».



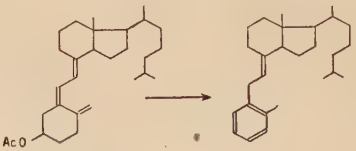
Nouvelles voies d'accès aux isovitamines D. — Les isovitamines D, encore voisines des vitamines D, en résultent par l'isomérisation de la double liaison 10,19 qui devient endocyclique en 10,1. Cette transformation est à rapprocher des passages :



L'isovitamine D_2 a été découverte par Inhoffen, à la suite d'un traitement sous haut vide de la vitamine D_2. Pour notre part, nous sommes parvenus par deux autres voies à l'isovitamine D_2 et à son analogue, l'isovitamine D_3. Par sublimation sous vide des diènediols 2 et 3, nous avons obtenu, comme nous l'avons dit, les isovitamines D_2 et D_3.

Essai de préparation d'un paratoluènesulfonate de vitamine D_2 : Paratoluènesulfonate d'isovitamine D_2. — L'importance des paratoluènesulfonates pour la stéréochimie du carbone 3 des stérols, et le fait qu'ils n'avaient jamais été préparés ni pour la vitamine D_2 ni pour la vitamine D_3, nous ont incité à en faire la synthèse. A la suite de l'essai en série D_2, nous avons obtenu, contrairement à notre attente, le paratoluènesulfonate de l'isovitamine D_2, ester que nous avons identifié par son spectre U.-V. et le spectre U.-V. de l'alcool de saponification.

Pyrolyse d'acétylvitamine D_3 : Aromatisation du noyau A. — Désirant encadrer nos résultats sur l'activité biologique des triènes par un résultat sur un tétraène, nous avons cherché à créer une nouvelle double liaison dans la molécule de la vitamine par déshydratation de la fonction alcool : pour ceci, nous avons fait appel à la pyrolyse de l'acétylvitamine D_3. Nous avons obtenu, après chromatographie, une fraction benzénique, qui a été caractérisée par son spectre U.-V. ($\lambda_{max} = 230$ mμ, 255 mμ, 280 mμ). Nous n'avons pu essayer de caractérisation chimique valable sur la très petite quantité de produit benzénique que nous avions obtenue. Aussi préférons-nous signaler le phénomène et proposer la réaction vraisemblable suivante :



Le produit obtenu, certainement exempt de vitamine D_3, est nettement actif sur le rachistime.

Le passage des vitamines D aux isovitamines D se fait donc très simplement, mais on n'a jamais pu, jusqu'à présent, réaliser le passage inverse : nous tenions à insister sur l'importance de cette isomérie, à l'heure actuelle où Inhoffen a déjà réussi plusieurs synthèses d'isovitamine D_2 ([64]) ([65]), sans avoir pu atteindre la vitamine D_2 elle-même, De plus, les isotachystérols 2 et 3 que l'on obtient par l'action des acides sur les produits précédents sont assez stables à la chaleur ; mais Meunier a pu constater le retour vers la vitamine D_2 par irradiation U.-V. ([66]) : il est possible que seul ce procédé physique puisse permettre de favoriser la formation du système triénique 3 fois juxtacyclique des vitamines D.

On sait cependant que, dans bien d'autres cas analogues, on peut avoir déshydratation par voie chimique ou thermique dans le sens de la formation d'une double liaison $C = CH_2$ ([67]).

Ainsi, Bailey obtint par pyrolyse le diméthylènecyclohexane avec un rendement de 30 p. 100 ([68]). De même la déshydratation de l'hydroxy-7-

---

([64]) H. H. Inhoffen, K. Brückner et R. Gründel, *Ber.*, 1954, **36**, 1.

([65]) H. H. Inhoffen, K. Brückner, R. Gründel et G. Quinkert, *Ber.*, 1954, **37**, 1407.

([66]) Y. Raoul, J. Chopin, P. Meunier et N. Le Boulch, *C. R. Acad. Sci.*, 1949, **228**, 1064.

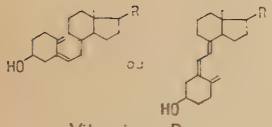
([67]) S. Julia, *Thèse de Doctorat*, Zurich, 1953.

([68]) W. J. Bailey et W. B. Lawson, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1955, **77**, 1606.

méthyl-7 cholestérol se fait uniquement dans le sens de la formation du méthylène-7 cholestérol, sans formation de déhydro-7, méthyl-7 cholestérol. Le sens de ces déshydratations est donc difficilement comparable, si l'on passe d'une série cyclique à une série cyclique ouverte. L'application de la méthode de Bailey à nos dièmesdiols permettrait peut-être de revenir aux vitamines D. Toutefois le fait que ces vitamines D s'isomérisent par la chaleur pour donner les pyrocalciférols (stéroliques) nous a fait renoncer à l'étude de cette transformation.

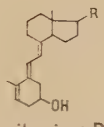
Tableau VII

Triènes conjugués

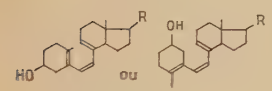


Vitamines D
λmax 265 mμ (18300)

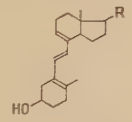
Isovitamines D
λm { 278 mμ (31000) 288 mμ (41800) 300 mμ (30000)



$CH_2=CH-CH=CH-CH=CH_2$
Hexatriène 1,3,5.
λm { 247 mμ (68000) 257 mμ (79000) 267 mμ (56000)

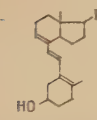


Précalciférols
λmax 265 mμ (10000)

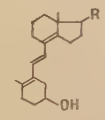


Tachystérols
λm { 264 mμ (18000) 280 mμ (23100) 294 mμ (20000)

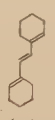
$CH_3-(CH_2)_5-(CH=CH)_3-(CH_2)_3-COOH$
Acides éléostéariques (69)
λ max 234 mμ
λ max 268 mμ (26000)



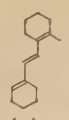
Pyrotachystérol (D)
λm { 265 mμ (18000) 289 mμ (23700) 300 mμ (18500)



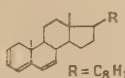
Isotachystérols
λm { 280 mμ (32000) 290 mμ (41500) 302 mμ (31200)



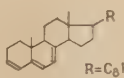
(P)
λm { 260 mμ (35000) 269 mμ (42000) 281 mμ (37000)



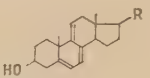
(T)
λm { 271 mμ (34000) 281 mμ (34000)



R = C_8H_{17}
Cholestatriène 2,4,6 (70)
λ max. 306 mμ (15700)



R = C_8H_{17}
Cholestatriène 3,5,7 (70)
λm { 302 (12000) 315 (16000) 330 (10500)



Cholestatriène 5,7,9 ol 3 β
λ max. 313 mμ
(ε non précisé)

Conclusions spectrographiques. — Le tableau VII montre que :

1° Les triènes « tout trans » apparentés à l'hexatriène-1,3,5 présentent 3 maximas d'absorption correspondants à des λ_{max} de 10 en 10 mμ.

2° Pour ces triènes, il n'est pas possible de prévoir l'absorption U.-V. en partant d'un corps aussi simple que l'hexatriène-1,3,5. En revanche, la comparaison des pyrotachystérols, isotachystérols, et des corps analogues (P) et (T) montre que le déplacement bathochrome dû à une nouvelle substitution du système triénique n'est que de 2 mμ et non pas de 5 mμ comme dans les diènes.

3° Une structure cis ou partiellement cis (vitamine D, précalciférol) a un maximum d'absorption 15 à 25 mμ plus bas que la structure trans correspondante (isovitamine D, tachystérol).

4° Les triènes stéroliques proprement dits absorbent tous pour des longueurs d'onde nettement plus élevées que les triènes sécostéroliques ; ils ne peuvent donc être confondus avec ces derniers. Ce sont les diènes homocycliques stéroïdes, qui absorbent dans cette région (290 mμ).

Dans cette deuxième partie, nous avons étudié quelques réactions plus ou moins classiques, mais autant que possible, ne donnant pas naissance à de nombreux isomères. L'étude du produit de réaction est en effet laborieuse, du seul fait que dans toute cette série, on travaille sur de petites quantités de produit fragile.

TROISIÈME PARTIE

Les procédés d'oxydation des vitamines D (*).

Après avoir trouvé que le nouveau produit antirachitique étudié dans la première partie sous le nom de « cétone 250 » correspondait à un produit plus oxygéné que la vitamine D et qu'il en différait néanmoins par de faibles transformations, nous avons pensé qu'il était intéressant d'oxyder la vitamine D_3 sans coupure de la molécule, d'étudier avec

---

([69]) T. P. Hilditch, R. Morton et J. P. Riley, *Analyst*, 1945, **70**, 68.

([70]) D. H. Gould, K. H. Shaal et W. L. Ruigh, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1951, **73**, 1263 ; L. F. Fieser et Roen, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, **74**, 5397.

(*) Nous ne parlerons pas ici des oxydations avec coupure de la molécule (par CrO_3 ([71]), par MnO_4K ([72]), par l'ozone ([73])), qui nous ont conduit à préparer des échantillons de référence, certes précieux, mais déjà décrits dans la littérature.

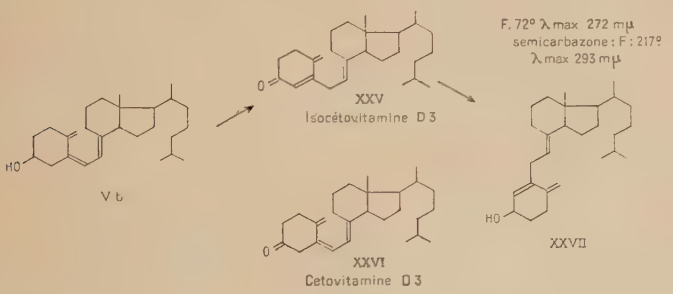
([71]) I. M. Heilbronn, *J. Chem. Soc.*, 1936, 905.

([72]) G. Ährens, E. Fernholz et W. Stoll, *Ann. Chem.*, 1932, **500**, 109.

([73]) Windaus et W. Thiele, *Ann. Chem.*, 1936, **521**, 160.

soin le passage de la vitamine D_3 à la « cétone 250 », et de classer les produits plus oxydés que nous obtenions du point de vue de leur activité biologique. C'est le but de cette troisième partie.

Oxydation de la fonction alcool en 3 par la méthode d'Oppenauer. — Nous avons repris l'étude de l'oxydation des vitamines D_2 et D_3 selon Oppenauer, oxydation qui a conduit jadis Windaus [74] dans le cas de la vitamine D_2 à la description d'une cétone (spectre U.-V. : $\lambda_{max} = 265$ mμ) pour laquelle il proposait la formule XXVI, auquel cas, l'opération n'aurait ni coupé, ni isomérisé le système triénique : toutefois la semicarbazone de cette cétone absorbe à 293 mμ ce qui fait penser au contraire que la fonction cétone doit être αβ, γδ-*bis*-éthylénique. De plus, cette cétone était active sur les rats rachitiques, et Windaus pouvait revenir à la vitamine D_2 par réduction selon Meerwein-Ponndorff. Tentant de reproduire ce procédé, nous avons obtenu avec un rendement de 30 p. 100 seulement une cétone non cristalline, assez impure d'après l'allure de son spectre U.-V. ($\lambda_{max} = 270$-275 mμ) et dont la semicarbazone absorbe bien comme celle de Windaus à 293 mμ ; en traitant cette semicarbazone par le benzaldéhyde, nous avons régénéré alors la cétone bien pure ($\lambda_{max} = 272$ mμ) pour laquelle seule la formule XXV αβ, γδ-*bis*-insaturée convient donc.



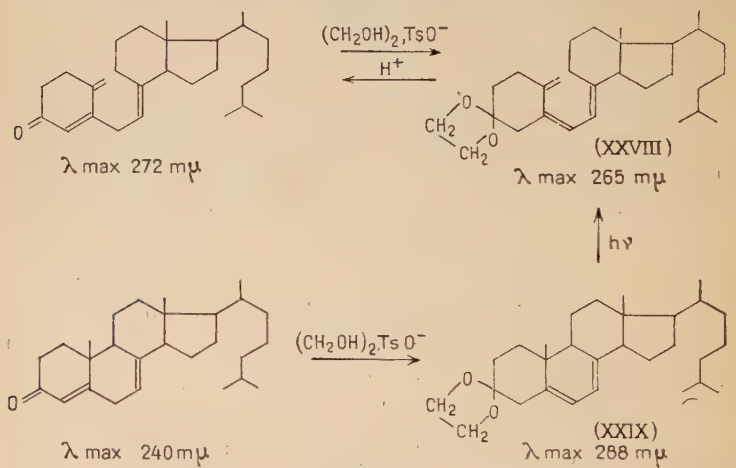
Proposons alors d'appeler isocétovitamine D la cétone XXV que nous avons obtenue, en réservant le nom de cétovitamine D à son isomère XXVI, pour lequel on prévoit un spectre U.-V. ($\lambda_{max} = 265$ mμ) que seul Windaus avait pu mettre en évidence.

Réduction de l'isocétovitamine D_3 (XXV) ***par*** BH_4Na. — Dans des conditions non énolisantes, nous avons obtenu un produit cristallisé (Spectre U.-V. : $\lambda_{max} = 235$ mμ ; aucun maximum d'absorption à 265 mμ). Il s'agit du mélange des épimères en 3 correspondants à la formule (XXVII).

[74] A. Windaus et K. Buchholz, *Ber.*, 1939, **72**, 597.

Dans les conditions où nous opérons, nous ne revenons donc pas à la vitamine D_3. A ce moment de notre travail, nous avons eu connaissance d'un travail très analogue effectué par S. Tripett [75] en Angleterre. L'auteur n'avait pas pu isoler la cétone ($\lambda_{max} = 265$ mμ) décrite par Windaus, et par réduction par $AlLiH_4$, il obtenait un rendement en vitamine nul ou certainement inférieur à 3 p. 100. Etant donnée la nette antériorité de l'auteur anglais dans la publication du travail, nous confirmons simplement ses résultats et les étendons à l'action de BH_4Na, en réservant toutefois la possibilité d'un retour vers la vitamine D en présence d'un agent d'énolisation, ce que nous n'avons pas essayé.

Nouvelle voie d'accès à l'isocétovitamine D_3. — Nous avons remarqué que le dioxolane en 3 de cette cétone était cristallisé (F : 99°). A la suite de travaux maintenant classiques [76], il faut attribuer à ce produit la formule XXVIII qui était d'ailleurs confirmée par le spec-



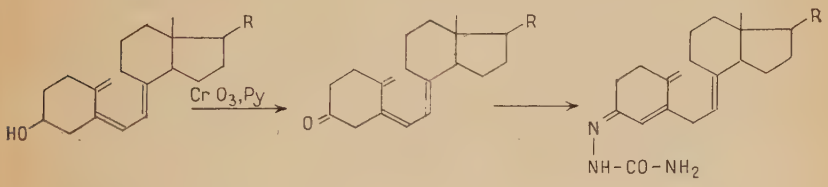
tre U.-V. que nous avons trouvé ($\lambda_{max} = 265$ mμ). Nous avons essayé alors d'obtenir ce dérivé par irradiation du dioxolane-3 de la cholestadiène-4,7 one-3, préparée dans le laboratoire où nous travaillions, par Bidallier [77]. Voici les résultats de l'irradiation : Le spectre U.-V. initialement voisin de celui du déhydro-7 cholestérol se transforme en s'aplatissant peu à peu ; puis, après 5 à 6 heures d'irradiation, on voit apparaître un maximum net à 265 mμ. Après isolement chromatographique de cette fraction ($\lambda_{max} = 265$ mμ) et hydrolyse du dioxolane par passage en milieu acide, on obtient un spectre U.-V. avec $\lambda_{max} = 272$ mμ (et non pas 240 mμ comme pour la cholestadiène-4,7

([75]) S. Tripett, *J. Chem. Soc.*, 1955, 371.
([76]) E. Fernholz et H. E. Stavely, *Chem. Abstracts*, 1945, **39**, 5052.
([77]) J. Bidallier, *Diplôme d'Études supérieures*, Paris, 1955.

one-3 de départ). La réaction d'ouverture photochimique du noyau B est donc possible sur des stéroïdes même non hydroxylés en 3. Toutefois les rendements de l'irradiation en produit absorbant à 265 mμ ne dépassent pas 20 p. 100.

Oxydations par le complexe de CrO_3 avec la pyridine : cétovitamines D_2 et D_3. — Cette méthode due à Sarett [78] permet, en principe, d'oxyder en milieu alcalin une fonction alcool en fonction cétone *sans toucher au système polyénique* d'une molécule. Nous l'avons essayée dans le but d'obtenir la cétone décrite une seule fois par Windaus (λ_{max} = 265 mμ), la cétovitamine D.

En effet, après isolement soigneux du produit de réaction et filtration des glomérules de complexe « CrO_3Py » sur Supercel, nous avons obtenu une huile dont le spectre infrarouge indique la disparition de la fonction alcool et la présence d'une fonction cétone *non conjuguée* (ν_{max} = 1 710 cm^{-1}). De plus le produit absorbe dans l'ultraviolet λ_{max} = 262 mμ). Cette cétone a pu être conservée, sous bon vide, jusqu'à l'essai biologique. Toutefois, par action en milieu neutre de l'acétate de semicarbazide, nous avons obtenu la semicarbazone de l'isocétovitamine D, déjà obtenue par la méthode d'Oppenauer.



Oxydation de la vitamine D_3 en « cétone 250 » sur floridine. — Nous avons vu qu'après 1 à 2 heures de réaction à froid de la vitamine D_3 avec la floridine dans du tétrachlorure de carbone, on avait une *hydratation* de rendement supérieur à 60 p. 100 qui conduisait au dièneediol-3.

De plus, quand on laisse les mêmes produits en réaction *à froid* pendant 15 heures environ, on obtient dans le désorbat, la « cétone 250 » elle-même, avec un rendement d'environ 20-30 p. 100. Cette cétone peut être isolée par chromatographie sur alumine du désorbat, ou mieux par un traitement de courte durée par la potasse méthanolique à 5 p. 100. Ce traitement alcalin, suivi d'une extraction par l'éther en milieu acide, constitue un véritable procédé d'isolement de la

---

([78]) G. I. Poos, G. E. Arth, R. E. Beyler et L. H. Sarett, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1953, **75**, 422.

« cétone 250 » à partir d'une fraction contenant encore du dièneediol-3 (les deux produits ne peuvent être distingués par spectrographie U.-V.). Si, en particulier, on soumet l'ensemble du désorbat à ce traitement alcalin, on voit que son rendement est faible : 20 p. 100.

Oxydation du dièneediol-3 en « cétone 250 » sur floridine. — Ainsi qu'on pouvait s'y attendre d'après le paragraphe précédent, le dièneediol-3 pur se laisse oxyder sur floridine en 10 heures environ et donne la « cétone 250 ». La séparation du produit de départ et du produit de réaction est délicate. On la contrôle bien par chromatographie sur papier : le dièneediol-3 migre à peu près à la vitesse du cholestérol. La « cétone 250 » forme une autre tache facile à distinguer.

De plus, le dièneediol-3 purifié n'est pas transformé par un traitement basique ; l'oxydation précédente est donc bien imputable à la réaction sur floridine.

Interprétation des réactions précédentes. — 1° Le produit primaire formé sur floridine reste bien *le dièneediol-3*, toujours isolé dans les réactions de courte durée. De plus, à un degré moindre, mais comme ses analogues plus simples, le diisocrotyle ou le dicyclohexylidène-1,2 éthane, ce produit est sensible à l'air.

2° Comme dans la première partie, nous observons l'oxydation du produit adsorbé sur floridine avec un rendement de 20 p. 100 environ. « L'autoxydation » d'un diène en cétone αβ éthylénique est classique en série grasse. Ici, on peut supposer l'époxydation de la double liaison 7,8 (qui est dans ces produits la plus facilement attaquée par l'acide perbenzoïque) avec réarrangement de l'époxyde en cétone en milieu acide (sur floridine) comme c'est souvent le cas sous l'effet de l'acide bromhydrique ([79]).

Énolate de calcium de la « cétone 250 ». — L'énolisation de la « cétone 250 » est très facile en milieu légèrement alcalin. Ainsi en présence d'eau calcique, avons-nous montré, en collaboration avec le Professeur Raoul, le passage à la forme énolique calcique $C_{27}H_{44}O_3Ca$, absorbant dans l'U.-V. (avec $\lambda_{max} = 262$ mμ), pour laquelle nous avons proposé la structure (XXX) ([80]). Celle-ci nous semble un point important pour une connaissance plus approfondie des transporteurs de calcium, dans le mécanisme de la calcification.

([79]) K. Heusler et A. Wettstein, *Helv. Chim. Acta*, 1953, **36**, 398.

([80]) Y. Raoul, N. Le Boulch, C. Baron, R. Bazier et A. Guérillot-Vinet, *C. R. Acad. Sci.*, 1956, **242**, 3004.

Intérêt biochimique des études précédentes.

Les produits antirachitiques de nature vitaminique constituent sans doute, aujourd'hui, une des familles les moins nombreuses de composés chimiques à activité biologique. Des modifications de structure faible suppriment complètement toute activité vitaminique.

De plus, contrairement aux autres vitamines, on n'a encore que peu d'idées sur la biogenèse, le métabolisme et la spécificité d'action. On suppose seulement que le cholestérol est déshydrogénable *in vivo* par un enzyme ou une action bactérienne pour donner naissance à la provitamine D_3, qui a pu être effectivement identifiée parmi les stérols des organismes animaux. Mais le passage à la vitamine D (irradiation de la peau ?), le mode d'action *in situ*, le mécanisme de son adsorption, son stockage dans les tissus sont encore mal connus.

En marge de toutes ces études de nature plus biologique et microchimique que proprement chimique, il était donc utile de comparer des structures, du seul point de vue de leur activité par gramme.

L'unité internationale d'activité vitaminique D est définie comme égale à celle de 0,025 γ de vitamine D_3, qui en est l'étalon ([81]). 1 g de cette vitamine représente donc 4×10^6 U. I. Cette vitamine a sur le rat la même action que la vitamine D_2 et est plus active sur le poussin. La dose à administrer pour assurer la survie d'un enfant normal est de 1 000 unités par jour.

Ceci étant, nous allons reprendre le pouvoir thérapeutique sur le rachitisme expérimental du rat ou du poulet ([82]) des produits voisins des vitamines D en y insérant les valeurs trouvées pour nos nouveaux produits.

Dégageons du tableau VIII p. 940 les principales conclusions suivantes :

1° Les vitamines D_2 et D_3, leurs dérivés iodés et la « cétone 250 » ont une activité antirachitique du même ordre et beaucoup supérieure à celle des autres produits actifs.

2° Toutefois, on ne peut pas dire que cette activité soit l'apanage des corps précédents. En agissant sur la dose, on peut avec des produits nettement différents guérir les animaux du rachitisme et leur permettre de reprendre du poids.

3° Les produits voisins du cholestérol, les diènes séco 9/10 stéroïdes sont inactifs aux doses essayées.

4° Il est probable que la cholestadiène-3,5 one 7, seul stéroïde actif admet comme précurseur *in vivo* le céto-7 cholestérol :

([81]) R. H. Coward, *J. Pharm. Pharmacol.*, 1949, **1**, 737.

([82]) Official and Tentative methods of Analysis Association of official agricultural chemists.

Tableau VIII

Activités biologiques.

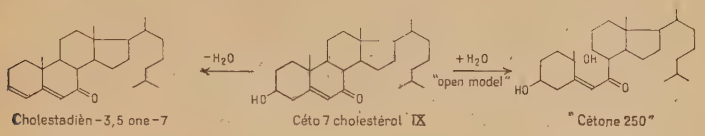
	Produit essayé	Activité en 10^6 U. I./g	Réf.	Essai sur rats (r) ou poussins (p)	Remarques
Séco 9/10 stérols apparentés à D_2	Sécocholestérol	0		r	Actif sur la croissance.
	Précurseur P (provitamine)	$< 0{,}4$	(83)	r	
	Dièncdiol-3	$0{,}4 < a < 1$		r	Actif sur la croissance.
	Cétovitamine D_2	$> 0{,}04$		r	
	« Cétone 250 »	4	(85)	p, r	
	Énolate calcique de cette cétone	40		p	Très actif sur la croissance.
	Vitamine D_3	40		r, p	
	Précalciférol-3	~ 40		r	
	Tachystérol-3	0,09	(A)	r	
	Isotachystérol-3	0	(64)	r	
	Pyrolysat d'acétylvitamine D_3	$\ll 4$		p	
	Hexahydrovitamine D_3	0,4		p	Provoque hyperrachitisme et amaigrissement.
Stérols apparentés	Épicholestérol	0		r, p	Appelé aussi 8′.
	Cholestadiène-3,5 one-7	0,0012	(24)	r	
	Éther-oxyde de bicholestéryle	0	(1)	r	
	Produit d'activation acide d'un bistéroïde	0,3	(84)	r	
	Vitamine D_2	40-1	(c)	r, p	Activité variable sur le poussin.
Séco 9/10 stérols apparentés à D_2	Cétovitamine D_2	0,4	(A)	r	
	Isocétovitamine D_2	$\ll 4$		p	
	Dioxolane de cétovitamine D_2	$\ll 4$		p	Quoique guéri, l'animal engraisse mal.
	Précalciférol-2	~ 40		r	
	Dièncdiol-2	~ 0		p	
	Dièncdiol (Inhoffen)	~ 0		p	
	Monoiodocalciférol	40		r, p	
	Tachystérol-2	0,1	(A)	r	
	Éther-oxyde de tétrahydropyranyle et de vitamine D_2	$> 0{,}4$		p	Quoique guéri, l'animal engraisse mal.
	Épivitamine D_2	4	(A)	r	

(83) Y. Raoul, N. Le Boulch, J. Chopin, P. Meunier et A. Guérillot-Vinet, *C. R. Acad. Sci.*, 1952, **235**, 1704.

(84) J. Chopin, *Bull. Soc. Chim.*, 1956, 258.

(85) Y. Raoul, N. Le Boulch, A. Guérillot-Vinet, R. Dulou et C. Baron, *C. R. Acad. Sci.*, 1955, **241**, 1882.

Or ce dernier produit admet comme « open model » hydraté la « cétone 250 ».

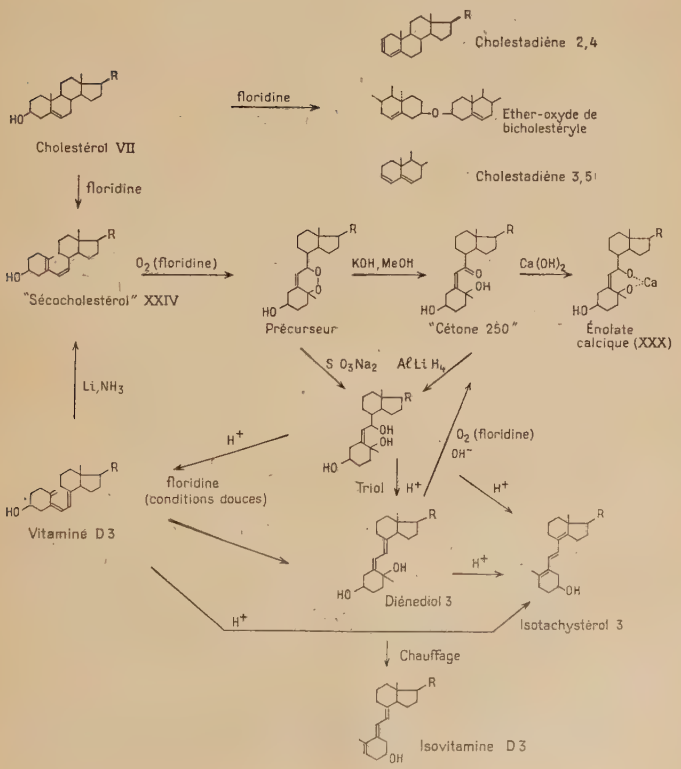


5° La suppression de la fonction alcool avec passage au produit aromatisé ne correspond pas à la perte de l'activité antirachitique, qui devient seulement 10 fois plus faible.

6° Les produits nouveaux ayant le même système triénique que les vitamines D_2 et D_3 sont actifs : le dioxolane de cétovitamine D_2

Tableau IX

Tableau-résumé.



a une activité supérieure au 1/10 de celle de la vitamine D_3 et supérieure à celle de la vitamine D_2 sur le poussin, l'isocétovitamine D_2 étant presque inactive à cette dose.

7° L'éther-oxyde de tétrahydropyranyle et de vitamine D_2 étant nettement actif (soit par lui-même, soit plus probablement par hydrolyse *in vivo*) les étheroxydes analogues pourront être essayés directement : cette éthérification est un bon moyen de blocage de la fonction alcool en 3.

8° Soulignons encore qu'il est trop tôt pour attribuer une vertu antirachitique au système triénique des vitamines D. Sauf dans le cas du précalciférol, les systèmes triéniques voisins du précédent sont inactifs.

De plus, la « cétone 250 » semble avoir une formule moléculaire en marge des précédentes. Cependant, elle constitue par déshydratation et énolisation, un triène en puissance. Il est de plus possible qu'elle ait un rôle propre de vecteur de calcium.

En résumé, le tableau des activités biologiques présente une sorte de carte où on remarque quelques grands produits et beaucoup de petits. Nous avons montré comment le dernier-né des grands produits se rattachait aux autres. Et nous espérons qu'après d'autres études de ce genre, le problème encore si mystérieux de la calcification contrôlée par les vitamines D, s'éclaircira.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Dans la première partie, une étude détaillée de la réaction de diverses terres actives avec le cholestérol nous a conduit à montrer que dans le cas de la floridine, un produit secondaire de réaction dû à l'ouverture du noyau B se transformait par peroxydation et isomérisation en une cétone-diol hautement antirachitique, la « cétone 250 » dont nous démontrons la formule. Divers arguments d'ordre chimique et spectrographique nous permettent d'étudier la structure des précurseurs inactifs de cette cétone, et de proposer un mécanisme d'activation chimique du cholestérol.

Dans la deuxième partie, nous avons obtenu à partir de la vitamine D_2 plusieurs corps nouveaux dérivant de cette vitamine par des réactions d'hydratation, d'hydrogénation ou d'isomérisation douce, soit à l'aide de méthodes classiques, soit à l'aide de réactions déjà décrites d'un point de vue biochimique, mais moins classiques en chimie (Action des terres actives). Les structures indiquées pour les produits obtenus sont démontrées parfois par dégradation, le plus souvent par corrélation avec la série de la vitamine D_2 plus étudiée et à laquelle s'étendent nos résultats.

Dans la troisième partie, nous avons réenvisagé ou préparé des structures voisines de celles des vitamines D et en dérivant par oxydation. La « cétone 250 » est l'un de ces produits et son activité est en rapport direct avec sa structure. Certains nouveaux produits préparés ont été essayés du point de vue biologique. Les corps sont classés parmi leurs homologues plus simples, dans des tableaux spectrographiques.

PARTIE EXPÉRIMENTALE

Généralités (*) — Les *points de fusion* ne sont pas corrigés et sont mesurés en tube capillaire, sauf certains mesurés au bloc Koffer et indiqués (Kof).

Les pouvoirs rotatoires sont déterminés pour la raie D du sodium en solution dans le chloroforme, à la température de la pièce (15°-25°). Les valeurs de $[\alpha]_D$ sont approchées à 2^σ près.

Les spectres U.-V. sont pris soit dans l'alcool absolu, soit dans l'éther et tantôt sur le spectrophotomètre de Beckmann, type D. U. tantôt sur spectrophotomètre Unicam.

(*) Pour les expériences non originales que nous avons faites, nous renvoyons aux ouvrages généraux suivants, qui nous ont été d'un constant secours :

1° *Chimie des stérols* : (A). — L. F. Fieser et M. Fieser, *Natural Products related to Phenanthrene*. Reinhold Publishing Corporation, New York, 3e éd., 1949 (B). — C. W. Shoppee *in* Rodd, *Chemistry of carbon compounds*. Elzevier Publishing Company, Amsterdam, 1954, vol. **2** B.

2° *Propriétés chimiques et biologiques des vitamines D_2 et D_3* : (C). — W. H. Sebrell et R. S. Harris, *The vitamins*, 1re éd. Academic Press Inc. Publishers, New York, 1954, **2**, 131.

(D). — H. Lettré, H. H. Inhoffen et R. Tschesche, *Über Sterine, Gallensäure und verwandte Naturstoffe*, 2e éd. F. Enke Verlag, Stuttgart, 1954.

(E). — H. H. Inhoffen et K. Brückner, *Probleme und neuere Ergebnisse in der Vitamin D Chemie in « Encyclopedie Zechmeister*. Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe », 1954, **11**, 83.

(F). — J. Mathieu, A. Petit, P. Poirier et L. Velluz, *Calciférols in « Substances naturelles de synthèse »*, Masson, Paris, 1953, **5**, 1.

(G). — H. R. Rosenberg, *Chemistry and Physiology of the vitamins*. Interscience Publishers, New York, 1945, 342.

3° *Spectrographie* : (H). — A. Gillam, E. S. Stern et E. R. Jones, *Electronic absorption spectroscopy*. Edward Arnold Publishers, London, 1954.

(I). — K. Dobriner, E. R. Katzenellenbogen et R. N. Jones, *Infrared Absorption of Steroids, an atlas*. Interscience Publishers, New York, 1953.

(J). — L. J. Bellamy, *The infrared Spectra of complex molecules*. Methuen, London, 1954.

4° *Semimicrométhodes* : (K). — N. D. Cheronis, *Micro and semimicromethods. Technique of organic chemistry ; « encyclopedie A. Weissberger » Interscience*, London.

Les spectres I.-R. sont effectués sur spectrographe Baird Associates Inc. (Cambridge, Massachusetts, U. S. A.). La plupart sont déterminés en film liquide obtenu par évaporation sur lame de sel gemme d'une solution du produit dans le tétrachlorure de carbone.

Les filtrations et chromatographies sont faites soit sur alumine Brockmann (de la maison Merck), soit sur alumine préparée à l'E. N. S. neutralisée et standardisée (forces 1 ou 2). Le rapport alumine/produit est 10 pour une filtration et 40 pour une chromatographie.

Dans la préparation des solvants, nous avons veillé à ce que l'éther employé soit conservé après distillation sur sulfate ferreux pour éliminer les peroxydes que nous décelons, le cas échéant, par leur réaction avec l'iodure de potassium en milieu acétique.

Les microanalyses ont été effectuées au Laboratoire de Microanalyse de l'Ecole Normale Supérieure par les soins de S. Grandchamp, D. Bocquet, C. Evrard et J. Bataille.

Enfin, estérification de la façon habituelle signifie : « par action du chlorure d'acide (1,1 fois la quantité théorique) dans le benzène anhydre, en présence de pyridine parfaitement sèche. Après une journée de repos, on jette dans l'eau, extrait à l'éther, lave par une solution à 10 p. 100 de bicarbonate de soude, puis par l'eau distillée, sèche sur sulfate de soude anhydre, évapore l'éther et recristallise dans le mélange (acétone, méthanol). »

Partie expérimentale relative à la première partie.

Le cholestérol. — L'importance biologique des compagnons éventuels du cholestérol nous invite à mentionner les tests que nous avons effectués pour nous assurer de sa parfaite pureté :

F : 149° constant après recristallisation dans ($CHCl_3$, MeOH).

$[\alpha]_D = -39°$ ($CHCl_3$) :

Anal. : $C_{27}H_{46}O$. Calc. p. 100 : C, 83,87 ; H, 11,99. — Tr. : C, 83,75 ; H, 11,91.

Acétate : F = 115° $[\alpha]_D = -46°$ ($CHCl_3$). Benzoate : F = 145° $[\alpha]_D = -13°$ ($CHCl_3$) couleur jaune caractéristique par chauffage à 180°.

Aucun épaulement dans le spectre U.-V. n'a pu être décelé à 269, 280 et 293 mμ (absence de déhydro-7 stérol). Par action d'une solution d'acide sélénieux (0,1 M) on n'observe pas de coloration à la température de la pièce (absence de Δ-7 sténol).

La floridine. — La floridine que nous avons utilisée provient de la société Floridine Adsorbents Company à Warren (Pennsylvanie).

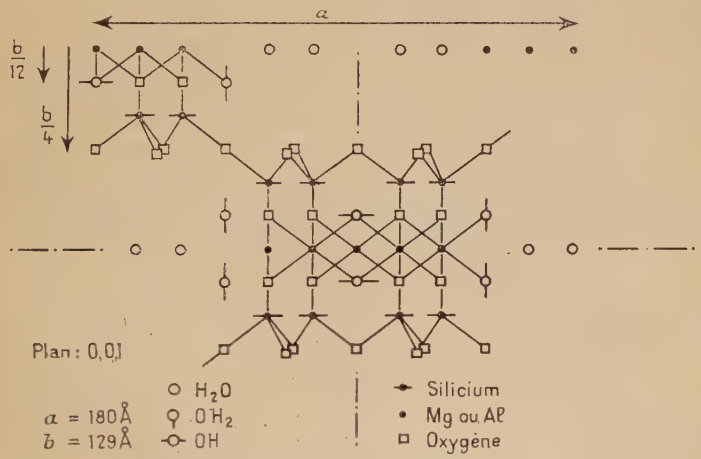
C'est un silicate aluminomagnésien contenant de 5 p. 100 à 30 p. 100 de quartz. Les cristaux ont la forme d'aiguilles et non de paillettes comme dans la montmorillonnite. Sa formule globale est :

$$(OH)_2\ (Mg \text{ ou } Al)_5Si_8O_{20},\ 4H_2O.$$

L'unité cristalline est environ 2 200 molécules, le volume des pores mesuré par inclusion d'azote 0,450 cm³/g et 90 p. 100 des particules constitutives ont leur diamètre compris entre 0,2 et 20 μ (dont 50 p. 100 entre 2 et 20 μ).

La floridine est une polygorskite ou attapulgite dont le spectre X est caractéristique et présente un écart réticulaire principal de 10,5 Å. Le repérage de ces écarts (avec, comme repères les raies de l'aluminium) donne les résultats suivants : 10,5 (F), 6,3 (f), 4,43 (f), 4,20 (F), 3,48 (F), 3,32 (m), 2,08 (f), 1,97 (ttf), 1,72 (f), 1,5 (à peine visible).

La structure a été étudiée en détail par Longchambon [86], de Lapparent et Bradley [87].



Structure cristalline de la floridine

Préparation de la « cétone 250 » à partir du cholestérol, dans les conditions standard. — On chauffe la floridine en capsule métallique au four électrique à 280° pendant 1 heure. On la conserve à l'étuve à 110° jusqu'au moment de l'emploi, sans jamais attendre plus de quelques heures. On dissout 300 mg de cholestérol dans 100 cm³ de tétrachlorure de carbone, on ajoute 3,8 g de la floridine précédente, qui vient d'être activée au four, et laisse à reflux sous agitation pendant une heure environ ; on arrête la réaction lorsque la floridine est rouge pourpre. La solution est alors jaune. On lave la floridine par le tétrachlorure de carbone puis par l'éther et l'acétone jusqu'à l'épuise-

(86) L. Longchambon, *C. R. Acad. Sci.*, 1935, **200**, 1607.
(87) W. F. Bradley, *Amer. Miner.*, 1940, **25**, 405.

ment de chaque solvant. On évapore la partie éthéroacétonique et sèche le résidu sous vide. Après l'avoir repris dans le tétrachlorure de carbone, on chromatographie sur alumine Merck, lave avec le tétrachlorure de carbone jusqu'à épuisement puis élue à l'éther de pétrole et au mélange (éther de pétrole 9 p., éther 1 p.) diverses fractions (voir p. 10) ; enfin, à l'éther, on élue un anneau jaune rouge constitué de cholestadiène-3,5 et de précurseur P. Ce dernier est purifié par une nouvelle chromatographie, il est alors élué par le mélange (éther de pétrole 5 p., éther 5 p.). On le dissout dans la potasse méthanolique à 5 p. 100 et porte quelques minutes à reflux. On étend par l'eau, ajoute de l'éther et acidifie par SO_4H_2 jusqu'à virage de la phtaléine. On extrait à l'éther, lave à l'eau distillée, évapore et purifie l'éluat par chromatographie.

La « cétone 250 » est éluée par le mélange (éther de pétrole 9 p., éther 1 p.). Elle se dépose blanc jaunâtre sur les bords du tube après évaporation du solvant (F : 73°). Après recristallisation dans le méthanol F = 73°.

Ether-oxyde de bicholestéryle (XI). — Il est isolé de l'éluat de la floridine par la chromatographie précédente et une recristallisation dans l'éther : aiguilles blanches F = 202°. Soluble dans le benzène ou le chloroforme, mais facilement séparé des autres produits par son insolubilité dans l'éther ou l'acétone. Il donne un ferrocyanure d'oxonium.

Anal. : $C_{54}H_{90}O$. Calc. p. 100 : C, 85,95 ; H, 11,93. — Tr. : C, 85,87 ; H, 12,14.

Cholestérylène (VI). — Isolé par une nouvelle chromatographie de la précédente fraction III, il est alors élué par l'éther ce qui le sépare du Précurseur. Il est difficile de séparer le cholestadiène-3,5 et le cholestadiène-2,4 sans passer par les composés d'addition maléique.

Cholestadiène-2,4 (XIII). — Obtenu pur par réaction de la floridine sur l'acétate de cholestéryle. F = 68°. Spectre U.-V. λ_{max} = 276 mμ (ε = 11 000).

Cholestadiène-3,5 (XII). — Obtenu régulièrement mais impur dans les conditions standard. Obtenu pur, exempt de cholestadiène 2,4 pour une température d'activation de la floridine de 350°. Cristallise à la glacière. F = 77° $[\alpha]_D$ = — 120°. Spectre U.-V. λ_{max} = 235 mμ (ε = 19 500).

Anal. : $C_{27}H_{44}$. Calc. p. 100 : C, 88,05 ; H, 11,95. — Tr. : C, 87,8 ; H, 12,03.

La comparaison avec un échantillon préparé par Chopin n'a pas donné d'abaissement de point de fusion dans l'épreuve du mélange.

Produit bien soluble dans l'éther de pétrole et peu soluble dans l'acétone.

Cholestérol-Epicholestérol. — Ces deux produits passent en mélange dans la 4e fraction de la chromatographie. En effet, l'acétate de cette fraction F = 100° donne après recristallisations, de l'acétate de cholestéryle F = 114°. On sépare ces deux produits par le traitement suivant : 100 mg sont traités par 100 mg de digitonine dans l'alcool. Le digitonide qui précipite est celui du cholestérol $C_{83}H_{138}O_{30}$ (F (Kof) = 118°). La partie soluble purifiée de l'excès de

digitonine par extraction à l'éther cristallise en aiguilles et est constituée d'épicholestérol pur.

Anal. : $C_{27}H_{46}O$. Calc. p. 100 : C, 83,87 ; H, 11,99. — Tr. : C, 83,3 ; H, 11,94. F = 141° (Acétate F = 85°).

Isolement du sécocholestérol (XXIV) $C_{27}H_{46}O$. — Ce produit est élué dans la chromatographie sur alumine Merck par le mélange (éther de pétrole 9 p., éther 1 p.) et recristallisé dans le méthanol. Il ne peut être isolé que dans des opérations de courte durée, doit être conservé sous bon vide et sous azote. F = 132°. Spectre U. V. λ_{max} = 235 mμ (ε = 12 000).

Anal. : $C_{27}H_{46}O$. Calc. p. 100 : C, 83,87 ; H, 11,99. — Tr. : C, 83,34, 83,39, 83,84 ; H, 12,40, 11,88, 12,31.

Isolement du Précurseur (XIV) $C_{27}H_{46}O_3$. — Ce produit est élué par l'éther dans la chromatographie sur alumine Merck. On le rechromatographie sur alumine de force 2 pour éliminer le cholestérylène. Il est alors élué par le mélange (éther de pétrole 5 p., éther 5 p.). Après évaporation du solvant, on a un produit microcristallin F = 66° (F (Kof) = 60°) jaune clair $[\alpha]_D$ = — 125°.

Anal. : $C_{27}H_{46}O_3$. Calc. p. 100 : C, 77,46 ; H, 11,08. — Tr. : C, 77,42 ; H, 11,29.

Pas de bande d'absorption en U.-V. Spectre I.-R. : 1 650, 1 240, 880, 840 cm^{-1}. Quelques minutes d'ébullition dans la potasse méthanolique à 5 p. 100 donnent lieu à une couleur rouge d'halochromie et transforment ce précurseur en « cétone 250 » (XVII). Les essais d'hydrogénation et d'acétylation ont été effectués dans les conditions standard.

Recherche microchimique du soufre. — Nous avons recherché le soufre dans le précurseur au moyen du test de Feigl ([88]) modifié par Hahn ([89]). Après avoir effectué la minéralisation par Na_2O_2, on catalyse par le sulfure éventuellement formé la réaction entre le nitrure de sodium et l'iode.

Etude de la « cétone 250 » (XVII). — Ce produit dont nous avons déjà décrit en détail l'isolement est *extractible par le réactif de Girard et Sandulesco* dans la fraction cétonique.

20 mg de substance sont dissous dans 10 cm^3 d'alcool absolu. On ajoute 1 cm^3 d'acide acétique et 500 mg de réactif T fraîchement cristallisé. On porte à reflux 30 minutes, la solution est alors précipitée par un mélange d'eau glacée contenant 1,5 cm^3 de lessive de soude, quantité nécessaire pour neutraliser les 9/10 de l'acide acétique. Le mélange ne bleuit pas alors l'indicateur au bleu de bromothymol. Le titre alcoolique final est de 10 p. 100 à 20 p. 100. On extrait à l'éther la portion non cétonique.

On acidifie le milieu par 2 cm^3 de SO_4H_2. Après 1 heure de repos le « cétonique » est extrait. Après chromatographie sur Al_2O_3, il présente un λ_{max} à 250 mμ dans l'U.-V. et un λ_{max} à 315 mμ, le solvant utilisé pour le spectre étant l'alcool

---

([88]) F. Feigl, *Spot tests : Organic applications*, 1954, **2**, 153.
([89]) F. L. Hahn, *Ind. Eng. Chem.*, 1945, **17**, 199.

éthylique. Après recristallisation dans quelques gouttes d'alcool éthylique, $F = 75^{\circ}$ $\alpha_D = +30^{\circ}$.

Anal. : $C_{27}H_{46}O_3$. Calc. p. 100 : C, 77,46 ; H, 11,08 ; O, 11,46. — Tr. : C, 77,53, 77,45 ; H, 10,46, 10,38 ; O, 11,66 (par dosage direct).

Elle passe à la *distillation moléculaire* à 70° environ, mais avec perte du spectre ultra-violet. Un chauffage léger, même sous bon vide la transforme et lui fait perdre son pouvoir antirachitique. Cette cétone donne un *test à l'iodoforme* négatif.

Hydrogénation sur platine de la « cétone 250 ». — 100 mg de « cétone 250 » ont fixé dans l'acide acétique en présence de platine d'Adams, 11 cm³ d'hydrogène en une heure (2,05 doubles liaisons). La courbe d'hydrogénation montre un changement de pente net après fixation d'une molécule d'hydrogène. Le produit d'hydrogénation isolé de la façon habituelle n'absorbe pas dans l'U.-V., colore en orangé le réactif de Carr et Price, en jaune brun le réactif de Liebermann et Burckhardt, en rouge vif le réactif de Salkowski. Il ne donne plus de dinitro-2,4 phénylhydrazone.

Acétylation à froid de la « cétone 250 ». — A froid, en solution benzénique et en présence de pyridine, nous obtenons un monoacétate (par indice de saponification).

Acétylation à chaud. — A chaud en solution benzénique, *en présence de pyridine*, nous obtenons un diacétate (par indice de saponification) $F = 45^{\circ}$ ($\lambda_{max} = 270$ mμ).

Spectre I.-R. : ν_{max}: 1 720, 1 240, 1 115, 1 030 cm^{-1}.

Sans pyridine, nous obtenons aussi un diacétate, mais huileux et correspondant par son spectre U.-V. ($\lambda_{max} = 295$ mμ) à la déshydratation en 10-1 du diacétate précédent.

Seuls les acétates obtenus en présence de pyridine redonnent par saponification la « cétone 250 ».

Oximation de la fonction cétone. — 30 mg de « cétone 250 » sont dissous dans 0,1 cm³ d'alcool. 35 mg de chlorhydrate d'hydroxylamine sont dissous dans 10 cm³ d'alcool. On ajuste le *p*H du réactif au *p*H de la solution du produit par addition de solution de soude diluée en présence de bleu de bromophénol. On ajoute le réactif à la solution, on fait chauffer au bain-marie pendant deux heures, laisse refroidir et dose l'acide chlorhydrique libéré. Il y a consommation de 0,80 cm³ de soude N/10.

Un essai à blanc est fait au moyen d'une solution alcoolique (0,1 cm³) ne contenant pas de « cétone 250 ». Cet essai consomme 0,1 cm³ de NaOH N/10. On a donc consommé pour l'oximation 0,70 cm³ de NaOH N/10 soit 0,95 fonction cétone réactive au chlorhydrate d'hydroxylamine.

On trouve le même résultat pour l'hydroxycorticostérone dont on sait qu'une seule fonction cétone réagit vis-à-vis du chlorhydrate d'hydroxylamine.

Dinitro-2,4 phénylhydrazone. — 100 mg de « cétone 250 » sont traités par 10 cm³ de solution saturée de dinitro-2,4 phénylhydrazine dans l'alcool. On

ajoute une goutte d'acide phosphorique à 20 p. 100 et de l'eau jusqu'à léger trouble. Le lendemain on centrifuge le précipité de dinitro-2,4 phényl-hydrazone et le recristallise dans l'éthanol : F = 150° (λ_{max} = 290 mμ ; ε = 16 200 ; λ_{max} = 365 mμ ; ε = 8 000).

Semicarbazone. — 145 mg de « cétone 250 » sont traités par 53 mg d'acétate de semicarbazide au bain-marie à 70° pendant 45 minutes. La solution est mise à la glacière. Après décantation, les cristaux sont lavés à l'eau chaude et recristallisés dans l'éthanol.

F = 195° ; λ_{max} = 290 mμ ; ε = 11 000.

Régénération de la « cétone 250 ». — 100 mg de semicarbazone sont dissous dans 2 cm³ de benzaldéhyde. On ajoute 2 cm³ d'alcool à 80 p. 100. On chauffe le mélange pendant 3 heures au bain-marie à reflux. Le benzaldéhyde est chassé sous vide en présence d'eau. Le résidu est repris dans l'éther de pétrole et chromatographié sur alumine. Le produit régénéré présente les caractéristiques de la « cétone 250 ».

Ozonisation de la « cétone 250 ». — 188 mg de « cétone 250 » sont ozonisés à 0° dans 20 cm³ de chloroforme par un courant d'oxygène à 4 p. 100 d'ozone. Après la fiole à ozoniser on place un laveur à eau distillée et un laveur contenant une solution d'iodure de potassium à 5 p. 100. Après une heure d'ozonisation cette solution est jaune brun, on arrête l'opération et décante la phase organique (qui est à *p*H 2) avec de l'eau distillée. La phase aqueuse est concentrée et traitée par le bromure de phénacyle à reflux pendant 2 heures. On refroidit, centrifuge les cristaux, décante et lave par l'alcool à 50 p. 100. On obtient des cristaux rougeâtres F = 61°, que nous n'avons pu purifier suffisamment pour les donner à l'analyse ($C_6H_5CO — CH_2OCOC_{18}H_{33} = C_{27}H_{40}O_3$?).

La phase chloroformique est évaporée sous vide jusqu'à siccité sans dépasser 50° puis reprise dans 20 cm³ d'alcool et traitée par 80 mg d'acétate de sodium et 80 mg de chlorhydrate de semicarbazide. Après quelques heures de repos, centrifugation et lavage du précipité on recristallise une fois dans l'alcool et sèche parfaitement. On observe un double point de fusion par chauffage progressif.

F (Kof) = 185° ; F (capillaire scellé) = 215°.

Anal. : $C_8H_{15}N_3O_3$. Calc. p. 100 ; N, 20,89. — Tr. : N, 20,76.

Réaction du précurseur (XIV) ***avec le sulfite de sodium : vitamine D_3.*** — 45 mg de précurseur sont dissous dans 1 cm³ de méthanol. On ajoute 90 mg de SO_3Na_2 dissous dans 2 cm³ d'eau. On observe un échauffement. On extrait le lendemain par du benzène un produit blanc que nous séparons par chromatographie en deux fractions.

1° Eluée par l'éther de pétrole : λ_{max} = 290 mμ (ε = 25 000).

2° Eluée par le mélange (éther de pétrole 5 p., éther 5 p.) ; λ_{max} = 265 mμ.

On dissout 30 mg de cette deuxième fraction dans 2 cm³ de benzène et ajoute trois gouttes de pyridine. Puis on ajoute une solution benzénique de 25 mg de chlorure de dinitro-3,5 benzoyle à froid. On agite et abandonne une nuit. Puis on jette dans l'eau distillée, décante en rajoutant de l'éther, lave par

SO_4H_2 (2 N) puis par CO_3NaH (10 p. 100) puis par l'eau. On sèche sous vide et recristallise à partir de l'éther. F = 140°. Point de fusion du mélange avec échantillon de référence F = 140°.

Réaction du précurseur avec l'iodure de potassium en milieu acétique. Recherche des peroxydes par la méthode de Bergmann. — 17 mg de produit sont dissous dans 0,5 cm³ d'éther sans peroxydes. 1 cm³ d'une solution d'IK à saturation dans de l'acide acétique glacial est ajouté. Un « témoin » est préparé de la même manière en utilisant 0,5 cm³ d'éther sans peroxyde ne contenant pas le produit. Au bout de 24 heures d'abandon à l'obscurité, l'iode libéré est dosé par une solution titrée de $S_2O_3Na_2$. La solution de produit libère une quantité d'iode qui nécessite 1,35 cm³ d'une solution de $S_2O_3Na_2$ N/44. Le témoin libère une quantité d'iode qui nécessite 0,55 cm³ d'une solution de $S_2O_3Na_2$ N/44. Le produit libère donc une quantité d'iode qui nécessite : $(1{,}35 - 0{,}55) \times 5{,}6 = 4{,}4$ mg de $S_2O_3Na_2$. Théoriquement « O » actif nécessiterait 2,24 mg de $S_2O_3Na_2$. Le produit contiendrait donc 2 atomes d'oxygène actif.

Partie expérimentale : Deuxième partie.

Nous avons utilisé des vitamines D_2 et D_3 de diverses provenances : Laboratoires de Biologie et organothérapie nouvelles (B. O. N.), Laboratoires Roussel-Uclaf, Usine Merck, Société d'Exploitation des Produits Organiques et Biologiques ; et avons soumis ces produits systématiquement au contrôle chimique F = 83° (vitamine D_3) et F = 121° (vitamine D_2) et spectrographique : $\varepsilon_{265} = 18\,500$; $\varepsilon_{230}/\varepsilon_{265} = 0{,}51$.

Ces produits s'ils sont abîmés par un séjour à l'air présentent un rapport : $\frac{\varepsilon_{230}}{\varepsilon_{265}}$ qui s'élève jusqu'à 0,8.

Vitamine D_3 :

Anal. : $C_{27}H_{44}O$. Calc. p. 100 : C, 84,31 ; H, 11,53. — Tr. : C, 83,34, 83,52 ; H, 11,51, 11,58.

Dinitro-3,5 benzoate : F = 129°.

Anal. : $C_{34}H_{46}N_2O_6$. Calc. p. 100 : C, 70,56 ; H, 8,01 ; N, 4,84. — Tr. : C, 70,71 ; H, 8,28 ; N, 4,9.

Le chlorure de dinitro-3,5 benzoyle a été purifié de la façon suivante : 1 g de réactif est redistillé sous vide sur 1,3 g de pentachlorure de phosphore, puis conservé sous vide et éventuellement recristallisé dans le tétrachlorure de carbone au moment de l'emploi.

Réaction de la floridine à chaud sur la vitamine D_3 : Isotachystérol-3. — 50 mg de vitamine D_3 en solution dans le tétrachlorure de carbone sont adsorbés sur un gramme de floridine. Après 1 heure 30 au reflux du solvant, on arrête la réaction, filtre le tétrachlorure de carbone, reprend la floridine à l'éther qui élue un produit amorphe que l'on chromatographie :

une fraction de 35 mg éluée par l'éther de pétrole est constituée d'isotachystérol (Spectre U.-V. : voir fig.).

Dinitro-3,5 méthyl-4 benzoate : F = 121°-123°

Action de l'acide phosphorique sur la vitamine D_3 : Isotachystérol-3. — 100 mg de vitamine D_3 sont introduits dans 10 cm³ d'acide acétique auxquels on ajoute 2 cm³ de PO_4H_3 75 p. 100. On agite vivement et abandonne 19 heures à la température du laboratoire. On ajoute alors de l'eau et du benzène, on neutralise par CO_3NaH, décante, extrait les eaux-mères. On sèche la phase organique sur SO_4Na_2, évapore à sec et reprend dans l'éther. Après chromatographie, l'éluat de l'éther de pétrole (60 mg) présente le spectre U.-V. caractéristique λ_{max} = 290 mμ (ε = 32 000) avec les épaulements à 280 mμ et 300 mμ. Dinitrotoluate effectué de la façon habituelle : F = 122°-123°.

Hydratation de la vitamine D_3 par la floridine. — 98 mg de vitamine D_3 sont mis dans 20 cm³ de tétrachlorure de carbone en présence de 1 g de floridine activée par 1 heure 30 de chauffage à 250°. On laisse en contact en agitant à la température du laboratoire pendant 1 heure ou 2. Puis on filtre et élue la terre par l'éther sans peroxydes. On évapore, chromatographie dans l'éther de pétrole sur alumine, l'élution par l'éther de pétrole fournit une certaine quantité d'isotachystérol, puis l'élution par le mélange (éther de pétrole 9 p., éther 1 p.) fournit 65 mg d'huile « 250 » (diènediol de série D_3). $[\alpha]_D$ = — 95°. Rdt = 66 p. 100. Spectre U.-V. λ_{max} = 250 mμ (ε = 96 000).

Anal. : $C_{27}H_{46}O_2$. Calc. p. 100 : C, 80,54 ; H, 11,52. — Tr. : C, 80, 43 ; H, 11,56.

Dinitro-3,5 benzoate de la fonction alcool en 3 F = 92°.

Anal. : $C_{33}H_{44}O_7N_2$. Calc. p. 100 : N, 4,80. — Tr. : N, 4,94.

Par sublimation sous le vide de la pompe à palettes (0,1 mm de mercure) le diol passe homogène à 170° avec déshydratation. Le sublimat (Isovitamine D_3) présente un spectre U.-V. λ_{max} = 288 mμ (ε = 85 000).

Par acétylation de la façon habituelle à froid, on obtient un produit limpide, mais non cristallin, dont 50 mg consomment pour la saponification 11, 8 cm³ de KOH (N/100) : (Indice d'acétyle = 0,93). La saponification est effectuée en 60 minutes dans le mélange (dioxane-méthanol) par 5 équivalents de KOH N/100).

Par acétylation à chaud, on obtient une huile incristallisable dont le spectre U.-V. présente un λ_{max} à 290 mμ.

Ozonisation du diènediol-3 : 165 mg de diol-3 sont dissous dans 50 cm³ de chloroforme et ozonisés à 0° par un courant d'oxygène à 4 p. 100 d'ozone environ. Après la solution, on dispose un laveur à eau distillée puis un autre laveur contenant IK à 5 p. 100. Après 30 minutes, cette solution devient brune. On arrête alors l'ozonisation, évapore le chloroforme, décompose l'ozonide par l'eau glacée, évapore et reprend dans l'alcool.

Quelques gouttes de la solution ou de l'eau du laveur ne colorent pas

l'acide chromotropique dans SO_4H_2 à 70 p. 100 après 10 minutes de chauffage à 60°, cependant qu'un témoin contenant une goutte de solution formolée à 1 p. 100 est nettement coloré en violet.

Le reste est traité par une solution alcoolique d'acétate de semicarbazide, ce qui permet d'isoler après filtration sur alumine, 30 mg de cristaux, F = 205° recristallisés dans (acétone-méthanol), F = 212°, point de fusion du mélange avec la semicarbazone de la cétone d'ozonisation de la vitamine D_3, F = 212°.

Hydrogénation de la vitamine D_3. — *Sur nickel de Raney peu actif :* 337 mg de vitamine D_3 sont hydrogénés à la pression ordinaire, en présence de nickel Raney peu actif à cette pression, mais très actif sous haute pression. On n'a pas eu de fixation appréciable d'hydrogène et le spectre U.-V. de départ a été retrouvé inchangé. *Sur nickel de Raney préparé selon Adkins* (avec l'échantillon précédent). On a adsorption très rapide de 20,5 cm³, puis plus lente de 20 cm³ d'hydrogène. Le produit obtenu après fixation de seulement 20,5 cm³ d'hydrogène est hypercalcémiant (même essayé sans purification chromatographique). *Sur platine :* 300 mg de vitamine D_3 sont mis en solution dans 10 cm³ d'acide acétique avec du platine saturé selon Adams. Après fixation de 18,8 cm³ d'hydrogène (3 molécules) on arrête l'opération, évapore l'acide acétique sous vide et obtient une huile claire et épaisse qui est reprise dans l'éther de pétrole et filtrée sur alumine.

Dinitro-3,5 benzoate préparé de la façon habituelle : F = 118°.

Par le lithium et NH_3 liquide. — 262 mg de vitamine sont dissous dans 50 cm³ d'éther et ajoutés peu à peu à la solution du lithium dans NH_3 liquide. On agite pendant 5 heures, évapore l'ammoniac puis ajoute de l'éther et une solution saturée froide de chlorure d'ammonium. On verse le tout dans l'eau glacée, neutralise par HCl, décante, lave à l'eau, sèche sur SO_4Na_2 puis évapore sous vide. L'huile obtenue est séchée par le benzène absolu.

Spectre U.-V. (λ_{max} = 235 mμ). ε = 9 200.

Spectre I.-R. effectué sur un produit conservé en présence d'air : λ_{max} = 2,9, 3,3, 5,83 μ, etc.

Ce même échantillon présente alors un spectre U.-V. λ_{max} = 250 mμ.

Paratoluènesulfonate d'isovitamine D_2. — 160 mg de vitamine D_2 et 100 mg de chlorure de paratoluènesulfonyle fraîchement recristallisé dans l'éther sont dissous dans 250 cm³ de pyridine sèche. On laisse 20 heures à la température du laboratoire, ajoute du chloroforme puis de l'acide chlorhydrique dilué. L'extrait chloroformique est lavé par HCl dilué, par l'eau, par CO_3NaH dilué, puis par l'eau. On sèche sur SO_4Na_2, évapore et obtient une huile jaune soluble dans l'éther et très hygroscopique. Spectre U.-V. λ_{max} = 288 mμ (ε = 28 000).

Après saponification d'une partie de cette huile, on retrouve l'isovitamine D_2 (F = 141°). Spectre U.-V. λ_{max} = 288 mμ (ε = 34 000).

Pyrolyse de l'acétylvitamine D_3. — 100 mg d'acétylvitamine D_3 préparée de la façon habituelle, sont dissous dans 5 cm³ de pyridine. On scelle le tout dans un tube pyrex et laisse 4 heures au bain de sable à 240°. Le pro-

duit réactionnel est ensuite chromatographié ; on ne retrouve pas alors d'acétylvitamine D_3, ni de cette vitamine elle-même. La fraction éluée par l'éther (50 mg) présente un spectre U.-V. (λ_{max} = 230, 255, 280 mμ ; λ_{min} = 250, 275 mμ).

La fraction éluée par l'acétone (50 mg) est dépourvue de spectre U. V.

Partie expérimentale : Troisième partie.

Oxydation de la vitamine D_3 par la méthode d'Oppenauer : Isocétovitamine D_3 (XXV). — 1 g de cette vitamine est dissous dans 50 cm³ d'acétone sèche. On ajoute 2,3 g de tertiobutylate d'aluminium dissous dans 80 cm³ de benzène pur. On chauffe 9 heures à reflux, reprend à l'eau, extrait la couche benzénique en rajoutant de l'éther. On évapore à siccité, et obtient une huile jaune claire qui cristallise bientôt en petites étoiles F = 66°. On recristallise dans le méthanol : F = 75°.

Spectre U.-V. λ_{max} = 272 mμ (ε = 14 200).

Anal. : $C_{27}H_{42}O$. Calc. p. 100 : C, 84,75 ; H, 11,05. — Tr. : C, 84,43, H, 11,21.

Semicarbazone de l'isocétovitamine D_3. — On dissout 100 mg d'acétate de sodium dans 1 cm³ d'eau chaude. On ajoute 170 mg de chlorhydrate de semicarbazide. On chauffe pour tout dissoudre. 200 mg de la cétone précédente dissous dans l'alcool sont alors ajoutés. Après avoir porté à l'ébullition 20 minutes, on laisse décanter. Après essorage et lavage à l'eau chaude, on obtient des cristaux F = 210°.

Spectre U.-V. λ_{max} = 292 mμ (ε = 32 000).

Régénération au moyen du benzaldéhyde et de l'éthanol 80 p. 100 : Isocétovitamine D_3. — 20 mg de cette semicarbazone sont dissous dans 0,4 cm³ de benzaldéhyde et 0,4 cm³ d'alcool à 80 p. 100. Le mélange est chauffé 6 heures au bain-marie à reflux. Le benzaldéhyde est chassé sous vide en présence d'eau, en chauffant au bain-marie. Le résidu est repris dans l'éther et présente les caractéristiques de l'isocétovitamine D_3.

Réduction de l'isocétovitamine D_3 par le borohydrure de sodium. — 100 mg d'isocétovitamine D_3 dans le méthanol sont ajoutés à une solution de 170 mg de borohydrure de sodium dans 20 cm³ de méthanol. On abandonne une nuit à froid, concentre la solution (*p*H = 8) ; puis on ajoute de l'eau et extrait par l'éther. Cet éther est ensuite séché sur sulfate de sodium anhydre et chassé. Les cristaux obtenus sont recristallisés dans le mélange acétone-méthanol. F = 66°

Spectre U.-V. λ_{max} = 235 mμ.

Dinitro-3,5 benzoate : F = 134°. On n'obtient pas de précipité par action de la digitonine.

Oxydation de la vitamine D_2 par la méthode d'Oppenauer. — 1 g de vitamine D_2 est oxydé dans les conditions décrites au paragraphe précédent. On isole alors des cristaux F = 72-73°.

Spectre U.-V. λ_{max} = 272 mμ (ε = 15 000).

Semicarbazone : Spectre U.-V. λ_{max} = 295 mμ (ε = 30 500).

Dioxolane-3 de la cétovitamine D_2. — 100 mg de la cétone précédente sont mis en réaction dans 4 cm³ de glycol, 25 cm³ de benzène et 10 mg d'acide paratoluènesulfonique, pendant 7 heures à reflux. On refroidit, alcalinise par le bicarbonate de soude, décante, lave, sèche et évapore la phase organique. On recristallise dans l'acétone : F = 128°.

Spectre U.-V. λ_{max} = 265 mμ (ε = 21 000) ; λ_{max} = 290 mμ (ε = 16 500).

Anal. : $C_{30}H_{46}O_2$. Calc. p. 100 : C, 82,13 ; H, 10,57. — Tr. : C, 82,76 ; H, 11,00.

Dioxolane-3 de la cétovitamine D_3 : préparé d'une façon analogue F = 99°.

Cholestadiène-4,7 one-3. — 7,2 g de déhydro7-cholestérol, 55 cm³ d'acétone anhydre et 80 cm³ de benzène sont portés à reflux. On ajoute alors 7 g de tertiobutylate d'aluminium dissous dans 50 cm³ de benzène. Le tout est porté à reflux pendant 4 heures. On ajoute une solution d'acide sulfurique diluée à 3 p. 100 pour dissoudre l'alumine. On décante, sèche, chasse l'éther et filtre sur alumine. La cétone est éluée par le benzène et recristallisée dans l'acétone. F = 88°.

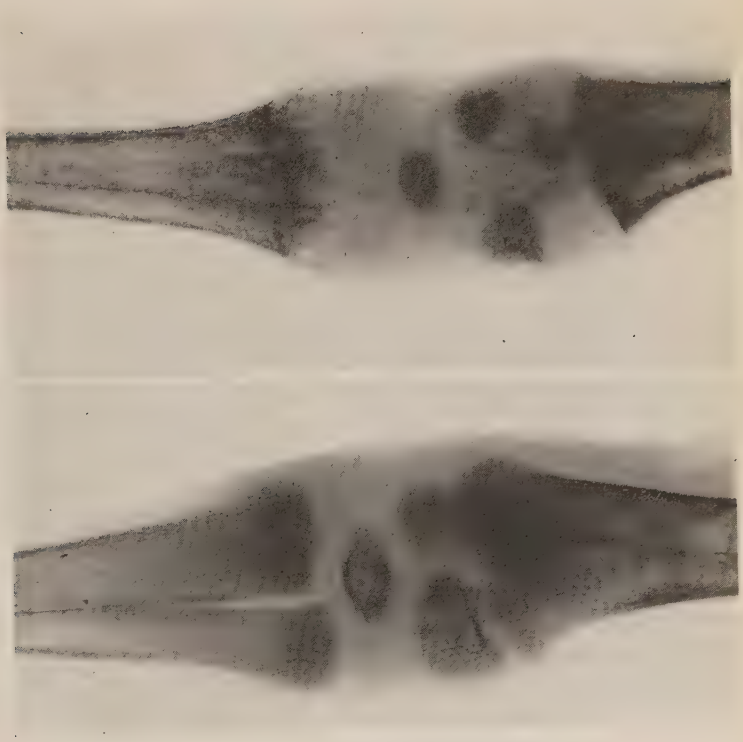
Spectre U.-V. : Pas de λ_{max} d'absorption.

Dioxolane-3 de la cholestadiène-4,7 one-3 (XXIX). — 0,8 g de cholestadiène-4,7 one-3 (F = 88°) sont dissous dans 40 cm³ de benzène avec 0,5 cm³ de glycol. On ajoute quelques cristaux d'acide paratoluènesulfonique. On porte à reflux sous atmosphère d'azote pendant une demi-heure. La solution rougit. On concentre ensuite en distillant lentement le benzène. Puis on ajoute un peu de potasse dissoute dans l'alcool. On extrait à l'éther, traite de la façon habituelle et obtient des cristaux recristallisés dans (benzène-alcool), F = 134° (0,4 g). Spectre U. V. λ_{max} = 271 mμ, 282 mμ, 293 mμ.

Irradiation du dioxolane-3 de la cholestadiène-4,7 one-3 : Dioxolane de la cétovitamine D_3 (deuxième procédé). — On irradie le produit en solution benzénique au moyen d'une forte lampe U.-V. (à vapeur de Hg). Toutes les demi-heures, on prélève 0,5 cm³ de la solution et on prend le spectre U.-V.

On arrête l'opération dès l'apparition d'un maximum d'absorption à 265 mμ dans l'U.-V.

Après 6 heures d'irradiation, on isole de la façon habituelle. Le benzène est chassé sous vide jusqu'à élimination de toute trace de solvant. Le produit repris dans l'éther de pétrole est chromatographié sur alumine Brockmann. Il présente un maximum d'absorption à 265 mμ (ε = 21 000) et un autre λ_{max} à 290 mμ (ε = 16 450). Après cristallisation dans l'acétone F = 98-99°.



Poussin rachitique témoin (*haut*).
Poussin guéri par la « cétone 250 » (*bas*).

Résultats biologiques.

Oxydation de la vitamine D_3 par le complexe de CrO_3 dans la pyridine : Cétovitamine D_3. — 500 mg de CrO_3 sont dissous peu à peu à 0° dans 5 cm³ de pyridine sèche. On obtient ainsi un complexe jaune colloïdal. 500 mg de vitamine D_3 sont dissous d'autre part dans le même volume de pyridine et sont ajoutés à froid (*). Le liquide surnageant devient rapidement brun. On agite de temps en temps et laisse à la glacière jusqu'au lendemain, où on jette dans l'eau, et décante par un mélange (benzène-éther 1/1). On réextrait séparément la phase aqueuse rouge foncée et le précipité colloïdal brun. On lave la phase organique jaune claire, la sèche et évapore. On a dès lors, des cristaux F = 100° encore rougeâtres. Après filtration sur alumine dans l'éther de pétrole, on obtient :

Spectre U.-V. λ_{max} = 258 mμ (ε = 22 000).

Anal.: $C_{27}H_{42}O$. Calc. p. 100 : C, 84,75 ; H, 11,07. — Tr. : C, 83,98 ; H, 11,56.

Un traitement analogue a été effectué en série de la vitamine D_2.

Oxydation de la vitamine D_3 sur floridine : « cétone 250 ». — La floridine est activée par chauffage, puis refroidie ; on absorbe alors la vitamine à froid, dans les conditions où l'on obtient le diènediol. Après une nuit de repos (soit beaucoup plus longtemps que dans la préparation des dièneniols) on isole du désorbat par chromatographie avec un rendement de 20 p. 100 environ à partir de la vitamine D_3, la « cétone 250 ». On peut également traiter le désorbat brut de la floridine par la potasse méthanolique à 5 p. 100, ce qui donne lieu à l'apparition d'une teinte rouge, et à la « cétone 250 » pratiquement seule extraite après retour en milieu acide.

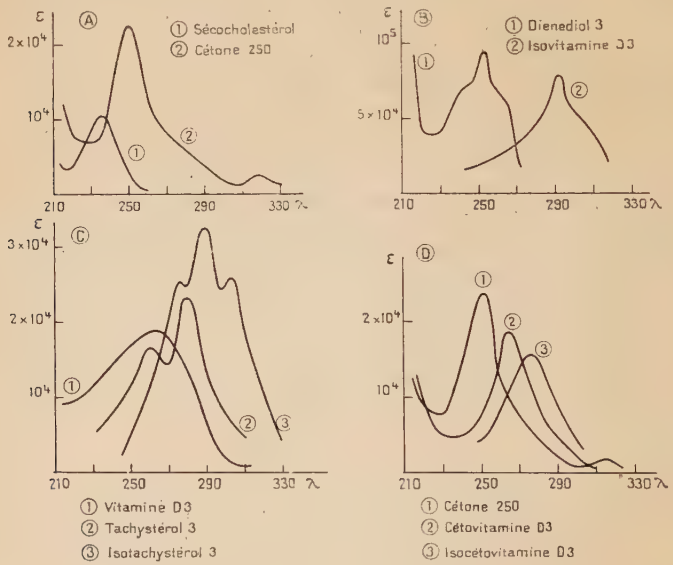
Passage du dièneniol à la « cétone 250 » par oxydation sur la floridine : 50 mg de dièneniol purifié par le réactif de Girard (voir extraction du dièneniol par le réactif T de Girard et Sandulesco) (50) sont dissous dans 10 cm³ de tétrachlorure de carbone et agités 1 heure avec 500 mg de floridine (activée par 1 heure 30 de chauffage à 250°). On filtre et élue la terre par l'éther et l'acétone, on évapore. On combine au réactif T de Girard. On extrait le « non-cétonique » puis le « cétonique ». Cette fraction est mise en contact avec 500 cm³ d'eau contenant 25 cm³ de potasse méthanolique à 5 p. 100. Le produit extrait en milieu alcalin présente un spectre d'absorption à 250 mμ et 285 mμ. La « cétone 250 » est extraite en milieu acide. Le corps extrait en milieu alcalin peut, par attaque à chaud, à la potasse méthanolique donner par extraction en milieu acide la « cétone 250 ».

Après chromatographie sur papier selon Kodicek, on remarque que la « cétone 250 » ne donne qu'une seule tache. Cependant que le désorbat de la floridine, après purification chromatographique (sur alumine) donne une

(*) On peut également introduire peu à peu CrO_3 dans la solution pyridinée du produit à oxyder.

tache importante correspondant au dièdiol-3 (qui migre, à peu près, à la vitesse du cholestérol) et une légère tache correspondant à la « cétone 250 ».

Préparation des essais biologiques. — Relatons les deux préparations complémentaires suivantes : 1) *Ether oxyde de tétrahydropyranyle et de vitamine D_2.* — 200 mg de vitamine D_2 en solution dans 10 cm³ d'éther sont traités par 0,4 cm³ de dihydropyranne en présence d'une goutte d'acide chlorhydrique concentré. On agite vivement et abandonne deux jours à la température ambiante. On chasse l'éther, sèche le produit sous vide. Celui-ci passe homogène à la filtration sur alumine mais sent encore le dihydro-



Spectres d'absorption dans l'ultra violet.

pyranne. C'est une huile épaisse, incolore, qui ne cristallise pas, même à la glacière, que l'on purifie par séchage sous vide à 78° pendant 24 heures.

2) *Forme calcique de la « cétone 250 ».* $C_{27}H_{44}O_3Ca$ (XXX). — 50 mg de « cétone 250 » sont dissous dans 1 cm³ d'éther et mélangés à 500 cm³ d'eau calcaire du robinet contenant 25 cm³ de potasse méthanolique. Le produit calcique passe lentement dans l'éther. On peut également filtrer simplement une solution de « cétone 250 » dans le tétrachlorure de carbone, sur une colonne de chaux éteinte. Son spectre d'absorption se déplace de 250 mμ à 265 mμ. L'activité antirachitique de ce corps est supérieure à celle de la vitamine D_3 sur le poulet et sur le rat.

Anal.: $C_{27}H_{44}O_3Ca$. Calc p. 100 : C, 71,05 ; H, 9,64 ; Ca, 8,78. — Tr. : C, 70,65 ; H, 9,81 ; Ca, 8,83.

Essai biologique. — Les solutions ont été effectuées au moyen d'une huile fraîchement neutralisée, en dissolvant 3 à 10 mg de produit dans une goutte d'éther et en ajoutant la quantité d'huile nécessaire.

Sur les deux radiographies de poussins (rachitique et guéri), on remarquera chez le rachitique l'augmentation des distances tarsotibiales et tarso-métatarsales ainsi que la faible opacité des os.

Chez le poussin guéri par la « cétone 250 », les os sont plus opaques, comme chez le poussin normal et les deux distances signalées sont plus petites, surtout la distance tarso-métatarsale.

(Laboratoire de Chimie
de l'Ecole Normale Supérieure de Paris).

LIVRES NOUVEAUX

Pouvoir rotatoire naturel. I. Stéroïdes, *tables de constantes et données numériques. Constantes sélectionnées :* n° 6, par J.-P. Mathieu et A. Petit. Préface de D.-H.-R. Barton. 1 vol. de 520 pages (21 × 27). Broché : 12 000 fr. Cartonné toile : 12 900 fr. Masson et Cie, 120, bd Saint-Germain, Paris (VI[e]).

Les pouvoirs rotatoires spécifiques sont donnés pour 8 300 stéroïdes. La Table comporte, pour chaque composé : sa formule brute, son nom systématique, son poids moléculaire, les conditions dans lesquelles la mesure a été effectuée (solvant, concentration de la solution, température et longueur d'onde), son pouvoir rotatoire spécifique accompagné de la précision sur laquelle on peut compter étant données les déterminations des divers auteurs, et, enfin, les références bibliographiques relatives aux résultats de mesure et de structure reportés. La bibliographie s'étend de 1863 à 1956 (3 017 références).

Les composés sont classés par formule brute, mais un index alphabétique très complet permet de trouver rapidement un stéroïde quelconque à partir de son nom vulgaire ou de son nom systématique. 1 750 noms vulgaires auxquels correspondent 2 000 dérivés sont mentionnés dans l'index. Il y figure 4 500 noms systématiques de base auxquels correspondent près de 6 000 dérivés.

La nomenclature utilisée, conforme aux recommandations de l'Union internationale de chimie, résulte d'une étude particulière effectuée par un groupe de spécialistes qui ont précisé et complété les bases posées par la Commission internationale de Nomenclature de Chimie biologique. Les règles de cette nomenclature, accompagnées d'exemples, sont exposées dans une introduction détaillée, rédigée en langue française et en langue anglaise.

La liste des savants de tous pays, consultés pour l'établissement de cette Table, est le plus sûr garant de sa valeur scientifique.

E. P. I.

TABLE DES MATIÈRES

DU TOME 1

Pages

Titre de volume. 1

Étude de quelques dérivés de l'alcool polyvinylique, par Michel Lagache. 5

Recherches sur la constitution de la cire d'alfa, par Louis Savidan. 53

Contribution à l'étude de l'action catalytique des échangeurs d'ions dans la condensation des aldéhydes, par Georges Durr . 84

Etude des associations moléculaires dans la série de la phénazine, en relation avec les propriétés photochimiques, par Edmond Toromanoff. 115

Réarrangement propargyl-allénylique dans les substitutions hétérolytiques et dans les réactions de transfert électronique, par Marcel Gaudemar. 161

Nouvelle méthode de préparation d'hexapentaènes, par Paul Cadiot 214

Contribution à l'étude du caractère positif des halogènes, par Tivadar Kinkindai. 273

Contribution à l'étude des colorants azoïques dérivés des sels diméthyl-1-2 benzothiazolium, par Marie-Thérèse Le Bris . . 328

Sur la préparation et les propriétés de l'acide mellique, par M. Chaigneau 381

La réduction du bioxyde de titane et de la silice par l'hydrure de calcium. Etude des réactions entre ces oxydes et les siliciures de calcium, par Michel Bichara 399

Contribution à l'étude du chloro-4 butanol-1 et des glycols-1-5, par Cornel Grisan. 436

Contribution à l'étude des nitriles α-éthyléniques α-alcoxylés, par Thérèse Cuvigny. 475

Pages

Etude des germanates spinelles, par A. Durif-Varambon, E. F. Bertaut et R. Pauthenet. 525

Contribution expérimentale et théorique à l'étude magnétique des molécules conjuguées, par Jean Hoarau. 544

Contribution à l'étude des solutions concentrées de non-électrolytes, par David Bono 588

Effets accélérateurs ou inhibiteurs d'hydrocarbures et d'alcools en solution aqueuse sur l'oxydation de $FeSO_4$ par les rayonnements ionisants, par Catherine Vermeil 641

Etude de la variation thermique des susceptibilités magnétiques de quelques cristaux organiques, par Nicole Lumbroso-Bader . 687

Introduction à une nouvelle étude de la silicicyanamide calcique, par Jean Lang. 745

Recherches sur la cinétique de l'hydrogénation catalytique des cétones en phase liquide, par Gabriel de Gaudemaris 785

Application des radioéléments à l'étude de la purification très poussée de l'aluminium et du fer, par Philippe Albert . . . 827

Comparaisons entre la structure chimique et l'activité biologique de composés voisins des vitamines D, par Christian Baron. . 897

***

Livres nouveaux 159, 380, 521, 635, 958

Le Gérant : G. Masson.

DÉPÔT LÉGAL : 1956, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 2365, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
IMPRIMERIE BARNÉOUD S. A. (31.0566), LAVAL, N° 3500. — 1-1957.

DATE DUE

UIC Rec'd JAN 1 4 2005

UIC Rec'd MAR 2 7 2007

GAYLORD

PRINTED IN U.S.A.

3 8198 303 253 213
THE UNIVERSITY OF ILLINOIS AT CHICAGO